



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**AVALIAÇÃO TERMODINÂMICA E ECONÔMICA DO
PROCESSO DE PRODUÇÃO DE ACETATO DE
BUTILA VIA DESTILAÇÃO REATIVA**

DAVID SANTOS ROSA

CAMPINA GRANDE – PB

2023

DAVID SANTOS ROSA

**AVALIAÇÃO TERMODINÂMICA E ECONÔMICA DO PROCESSO DE
PRODUÇÃO DE ACETATO DE BUTILA VIA DESTILAÇÃO REATIVA**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. ROMILDO PEREIRA BRITO

Co-orientadora: Dra. RIVANA MABEL LUCENA OLIVEIRA SOUTO

CAMPINA GRANDE – PB

2023

R788a Rosa, David Santos.
Avaliação termodinâmica e econômica do processo de produção de acetato de butila via destilação reativa / David Santos Rosa. - Campina Grande, 2023.
99 f. : il. color.

Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2023.
"Orientação: Prof. Dr. Romildo Pereira Brito, Dra. Rivana Mabel Lucena Oliveira Souto."
Referências.

1. Destilação Reativa. 2. Termodinâmica. 3. Disponibilidade Termodinâmica. 4. Eficiência Termodinâmica. I. Brito, Romildo Pereira. II. Souto, Rivana Mabel Lucena Oliveira. III. Título.

CDU 66.048(043)

**AVALIAÇÃO TERMODINÂMICA E ECONÔMICA DO PROCESSO DE
PRODUÇÃO DE ACETATO DE BUTILA VIA DESTILAÇÃO REATIVA**

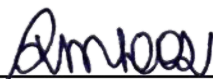
DAVID SANTOS ROSA

Tese de doutorado defendida em 28/08/2023

BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. Romildo Pereira Brito – Orientador



Dra. Rivana Mabel Lucena Oliveira Souto – Co-Orientadora



Prof. Dr. Wagner Brandão Ramos – Examinador Interno



Prof. Dr. Luis Gonzaga Sales Vasconcelos – Examinador Interno

Documento assinado digitalmente

gov.br

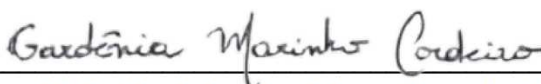
VICEMARIO SIMOES

Data: 21/09/2023 11:02:42-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Vicemario Simões – Examinador Interno

Profa. Dra. Savana Barbosa Villar Gonçalves – Examinador Externo



Profa. Gardênia Marinho Cordeiro – Examinador Externo

CAMPINA GRANDE – PB

2023

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus, o Autor da vida, por Sua graça, amor e misericórdia que me têm acompanhado diariamente. A finalização deste trabalho é uma prova evidente de Sua graça em minha vida.

Um agradecimento especial ao meu querido irmão Diógenes (in memoriam), cujas memórias e inspiração continuam a me impulsionar.

Aos meus pais Rosimeire e Jeová, expresso minha profunda gratidão pelo seu constante apoio, incentivo e paciência ao longo dessa trajetória.

A todos meus familiares, que foram e continuam sendo meus primeiros apoiadores nos grandes embalos desta vida. Sua presença e incentivos constantes foram essenciais para toda a minha jornada acadêmica.

A minha jornada na Engenharia Química foi intensa e algumas pessoas possibilitaram transformar as turbulências em passagens suaves. Estas, já fazem parte da minha vida. À Arthur, Diane, Mylla, Vitória e Hiuquem meus agradecimentos.

Outros, apesar de não estarem junto a mim na academia, foram e são essenciais na minha vida de maneira indescritível: Samara, Lucas, Raíssa, Luery, Iougo, Jéssica, Sâmia, Pr. Marcos e Cristina, esta vitória também pertence a vocês. Obrigado pelas constantes orações, incentivos, direcionamentos e pelos preciosos momentos vividos.

Ao meu orientador, Prof. Romildo Brito, pela orientação e conhecimentos compartilhados ao longo desses anos. A colaboradora Rivana Mabel pelas contribuições, orientações e discussões em favorecimento a conclusão deste.

Ao Prof. Wagner, Prof. Karoline, Prof. Savana e Prof. Gardênia, membros da banca de avaliação, pela colaboração em favorecimento a conclusão deste trabalho.

Gratidão também a Universidade Federal de Campina Grande que foi minha casa ao longo dos últimos 13 anos e que me permitiu concluir a minha tão sonhada jornada acadêmica.

Aos amigos e irmãos em Cristo, pelas orações e por toda compreensão.

Aos que não foram diretamente citados, mas que de alguma forma contribuíram para a conclusão deste projeto.

“From the creation to the cross
There from the cross into eternity
Your grace finds me
Yes, your grace finds me”

Matt Redman

RESUMO

Este trabalho aborda um estudo sobre a produção de acetato de butila por meio da reação em fase líquida entre acetato de metila e butanol. Essa reação reversível gera metanol como subproduto e forma dois azeótropos, o que apresenta desafios no processo. Para superar esses problemas e reduzir as unidades do processo, duas configurações diferentes são investigadas: uma com três colunas de destilação e outra com apenas duas, sendo que em ambas há uma coluna de destilação reativa. Embora esses sistemas de destilação sejam eficientes no que tange ao seu objetivo, eles consomem uma quantidade significativa de energia nas plantas onde são utilizadas. Portanto, este estudo tem como objetivo avaliar termodinamicamente e economicamente estes processos, analisando cada coluna individualmente e o processo como um todo. Conceitos baseados na Primeira e Segunda Lei da Termodinâmica são empregados na avaliação. Os processos são simulados em regime estacionário usando o software Aspen Plus™, e sua eficiência termodinâmica é avaliada com base na disponibilidade, enquanto a análise econômica considera o custo anual total (TAC) e o desempenho energético utilizando-se o consumo específico de energia (SEC). Os resultados indicam que as colunas de destilação reativas possuem menor eficiência termodinâmica e maior quantidade de trabalho perdido em comparação com as colunas convencionais. Os dois fluxogramas explorados apresentam eficiência termodinâmica próximas. Em termos econômicos, a segunda configuração é mais atraente, apesar de haver uma pequena variação no valor do TAC. Para investigar os fatores que influenciam a eficiência termodinâmica no processo de destilação reativa, é estudada a influência do número de estágios reativos. Os resultados mostram que a variação na zona reativa tem pouco impacto na eficiência termodinâmica, afetando principalmente a quantidade de trabalho perdido. Além disso, os resultados destacam a dependência dessa propriedade em relação à quantidade de calor fornecida ao reboiler.

Palavras-chave: destilação reativa; eficiência termodinâmica; disponibilidade termodinâmica; função disponibilidade.

ABSTRACT

This work deals with a study on the production of butyl acetate through the liquid phase reaction between methyl acetate and butanol. This reversible reaction generates methanol as a by-product and forms two azeotropes, which presents challenges in the process. To overcome these problems and reduce process units, two different configurations are investigated: one with three distillation columns and another with only two, both of which have a reactive distillation column. Although these distillation systems are efficient in terms of their purpose, they consume a significant amount of energy in the plants where they are used. Therefore, this study aims to thermodynamically and economically evaluate these processes, analyzing each column individually and the process as a whole. Concepts based on the First and Second Laws of Thermodynamics are employed in the evaluation. Aspen PlusTM software simulates processes at a steady state, and their thermodynamic efficiency is evaluated based on availability. At the same time, the economic analysis considers total annual cost (TAC) and energy performance using specific energy consumption (SEC). The results indicate that reactive distillation columns have lower thermodynamic efficiency and more lost work than conventional columns. The two flowcharts explored show close thermodynamic efficiency. In economic terms, the second configuration is more attractive, although there is a slight variation in the TAC value. The influence of the number of reactive stages is studied to investigate the factors that influence the thermodynamic efficiency in the reactive distillation process. The results show that the variation in the reactive zone has little impact on thermodynamic efficiency, mainly affecting the amount of lost work. Furthermore, the results highlight the dependence of this property on the amount of heat supplied to the reboiler.

KEYWORDS: reactive distillation; thermodynamic efficiency; thermodynamic availability; availability function.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama T_{xy} MeAc/MeOH e BuOH/BuAc na pressão de 1 atm	17
Figura 2 – Representação esquemática do processo de destilação reativa (RD).....	22
Figura 3 – Coluna de destilação reativa ideal.....	24
Figura 4 – Esquema de um processo de destilação reativa termicamente acoplada com pervaporação (TCRD+PV).....	26
Figura 5 - Representação esquemática dos componentes da exergia	32
Figura 6 - Caminho reversível.....	33
Figura 7 - Exergia e Disponibilidade no Aspen Plus™.....	36
Figura 8 - Processo de mistura e reacional do carbono grafite e gás oxigênio.....	37
Figura 9 - Processo de mistura e reacional para o hidrogênio e oxigênio	39
Figura 10 - Volume de controle para sistemas abertos.....	41
Figura 11 - PFD 1 – 3 colunas (PSC, RDC e MC).....	53
Figura 12 - PFD 2 – 2 colunas (PSC e RDC)	54
Figura 13 - Resultados obtidos para o PFD 1	60
Figura 14 - Perfil de composição da fase líquida na coluna RDC.....	61
Figura 15 - Perfil de composição da fase vapor na coluna RDC.....	62
Figura 16 - Perfil de Temperatura da RDC	62
Figura 17 - Taxa de reação na zona reativa da RDC do PFD 1.....	63
Figura 18 - Estudo cinético.....	64
Figura 19 - PFD 1 representado em um único bloco.....	66
Figura 20 - Efeito das modificações na eficiência termodinâmica das colunas do PFD 1	70
Figura 21 - Análise comparativa para a melhor e pior eficiência termodinâmica na RDC do PFD 1	71
Figura 22 - Efeito das modificações no consumo específico, TAC e eficiência termodinâmica global do PFD 1	72
Figura 23 - Efeito das modificações nos trabalhos mínimo e perdido na RDC do PFD 1	73
Figura 24 - Perfis de temperatura das colunas reativas avaliadas no PFD 1	75

Figura 25 - Resultados obtidos para o PFD 2.....	76
Figura 26 - Perfil de composição da fase líquida na RDC	77
Figura 27 - Perfil de composição da fase vapor na RDC	77
Figura 28 - Perfil de temperatura na RDC.....	78
Figura 29 - Taxa de reação na zona reativa da RDC do PFD 2.....	78
Figura 30 - Efeito das modificações na eficiência termodinâmica das colunas do PFD 2.....	80
Figura 31 - Análise comparativa para a melhor e pior eficiência termodinâmica na RDC do PFD 2.....	81
Figura 32 - Efeito das modificações no consumo específico, TAC e eficiência termodinâmica global do PFD 2.....	82
Figura 33 - Efeito das modificações nos trabalhos mínimo e perdido	83
Figura 34 - Perfis de temperatura das colunas reativas avaliadas no PFD 2.....	84
Figura 35 - Quantidade de trabalho perdido nas colunas de destilação.....	85
Figura 36 - Comparação entre o trabalho perdido e o trabalho mínimo na RDC do PFD 1	86

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Formação de azeótropos a diferentes pressões, em base molar	18
Tabela 2 - Exemplos de estudos para a transesterificação de butanol com acetato de metila por diferentes configurações envolvendo destilação reativa	28
Tabela 3 - Fórmulas utilizadas para os cálculos das propriedades no Aspen Plus™	35
Tabela 4 - Principal objetivo para uma determinada operação ou processo	47
Tabela 5 - Condições operacionais para implementação do PFD 1	53
Tabela 6 - Condições operacionais para implementação do PFD 2	54
Tabela 7 - Parâmetros cinéticos para a reação direta e reversa	56
Tabela 8 - Constantes cinéticas em unidades aceitas pelo software Aspen Plus™	56
Tabela 9 - Equacionamento utilizado para cálculo das propriedades	57
Tabela 10 - Resultados de eficiência e ineficiência para o PFD 1	65
Tabela 11 - Custo Anual Total para o PFD 1	67
Tabela 12 - Planejamento das simulações acerca da variação da zona reativa	68
Tabela 13 - Taxas de reação para as colunas reativas avaliadas no PFD 1	74
Tabela 14 - Resultados de eficiência e ineficiência para o PFD 2	79
Tabela 15 - Custo Anual Total para o PFD 2	79
Tabela 16 - Taxas de reação para as colunas reativas avaliadas no PFD 1	83
Tabela 17 - Comparativo entre os resultados do PFD 1 e PFD 2 em caso base	87
Tabela 18 - Comparativo entre os melhores resultados do PFD 1 e PFD 2, obtidos após variações nas quantidades de estágios reativos	88

LISTA DE SIGLAS

k_0	<i>Fator pré-exponencial de Arrhenius</i>
BASF	<i>Badische Anilin & Soda Fabrik</i>
BuAc	Acetato de butila
BuOH	Butanol
DWC	<i>Dividing-Wall Column</i>
ELV	Equilíbrio Líquido-Vapor
HAc	Ácido Acético
LPS	<i>Low pressure steam</i>
MC	Coluna de recuperação de metanol
MeAc	Acetato de metila
MeOH	Metanol
NRTL	<i>Non-random two-liquid</i>
PFD	<i>Process Flow Diagram</i>
PSC	Coluna de pré-separação
PVA	Álcool Polivinílico
RD	<i>Reactive Distillation</i>
RDC	Coluna de destilação reativa
RDWC	<i>Reactive Dividing-Wall Column</i>
RED	<i>Reactive and Extractive Distillation</i>
TAC	<i>Total Annual Cost (Custo Anual Total)</i>
TCRD+PV	<i>Thermally Coupled Reactive Distillation and Pervaporation Process</i>

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
1.1. CONTEXTUALIZAÇÃO	14
1.2. DESCRIÇÃO DO PROBLEMA	15
1.3. OBJETIVOS	19
1.4. CONTRIBUIÇÕES	20
1.5. ORGANIZAÇÃO DA TESE	21
2. DESTILAÇÃO REATIVA	22
2.1. PRODUÇÃO DE ACETATO DE BUTILA	26
3. CONCEITOS TERMODINÂMICOS E ECONÔMICOS	30
3.1. EXERGIA	30
3.2. DISPONIBILIDADE	33
3.3. CÁLCULOS ENVOLVENDO DISPONIBILIDADE E EXERGIA	35
3.4. FUNÇÃO DISPONIBILIDADE	40
3.5. EXERGIA, DISPONIBILIDADE OU FUNÇÃO DISPONIBILIDADE?	44
3.6. EFICIÊNCIA TERMODINÂMICA	47
3.7. INEFICIÊNCIA TERMODINÂMICA	48
3.8. CONSUMO ESPECÍFICO DE ENERGIA (SEC)	50
3.9. CUSTO ANUAL TOTAL (TAC)	51
4. MODELAGEM E SIMULAÇÃO	52
4.1. CINÉTICA QUÍMICA, MODELO TERMODINÂMICO	55
4.2. AVALIAÇÃO TERMODINÂMICA	56

4.3.	AVALIAÇÃO ECONÔMICA	57
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	59
5.1.	PFD 1 – 3 COLUNAS (PSC + RDC + MC)	59
5.1.1.	Avaliação Termodinâmica	65
5.1.2.	Avaliação Econômica	67
5.1.3.	Avaliação da variação do número de estágios da seção reativa	67
5.2.	PFD 2 – 2 COLUNAS (PSC + RDC)	75
5.2.1.	Avaliação Termodinâmica	79
5.2.2.	Avaliação Econômica	79
5.2.3.	Avaliação da variação do número de estágios da seção reativa	80
5.3.	PFD 1 x PFD 2	84
6.	CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	89
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	91
	ANEXO	98
	ANEXO 1 - CORRELAÇÕES PARA CÁLCULO DO CUSTO ANUAL TOTAL (TAC)	98

INTRODUÇÃO

1.1. CONTEXTUALIZAÇÃO

A crescente busca por sustentabilidade social, ambiental e econômica tem redirecionado a pesquisa de modo a atender tais reivindicações. A depender do processo, a demanda de recursos energéticos (energia, utilidades, etc.) para sua realização é muito alta, tornando o processo oneroso e em alguns casos, pouco eficientes. Além disso, Kencse e Mizsey (2010) afirmam que devido ao aumento dos preços da energia e às rígidas regulamentações ambientais, a avaliação da eficiência energética e das emissões do processo devem ocorrer simultaneamente com o estágio inicial do projeto.

Acetato de butila (BuAc) é um importante solvente utilizado na indústria de polímeros acrílicos, resinas vinílicas e curativos para couro em formulações cosméticas e outras aplicações. Também é usado como meio de reação para adesivos (WANG; WONG, 2006). Por causa da sua ampla faixa de aplicação em processos industriais, muitos estudos tem sido realizados com base em seus processos de produção. Dentre os meios pela qual acetato de butila pode ser produzido, a transesterificação e esterificação são os mais utilizados (AL-RABIAH *et al.*, 2022; CHO; HAN, 2018; SATO *et al.*, 2022; SHEN *et al.*, 2020; TIAN *et al.*, 2015).

Seja via transesterificação ou esterificação, ocorre a formação de azeótropos no processo, tornando a separação mais complicada e o processo mais oneroso. Várias técnicas de separação vêm sendo estudadas objetivando economia. Dentre os equipamentos utilizados nos processos, as colunas de destilação, que são equipamentos específicos para separação de substâncias químicas, são utilizadas com mais frequência. Elas são muito eficientes quanto ao objetivo, mas em contrapartida lideram o consumo energético nas plantas onde estão inseridas. Li *et al.* (2019) afirmam que a destilação é responsável por cerca de 3% do consumo de energia do mundo.

Dentre as diversas utilizações das colunas de destilação para promover separação de misturas, aquelas em que as misturas formam azeótropos são casos particularmente

importantes, pois demandam mais energia para separar os compostos. Algumas configurações de colunas de destilação são direcionadas para este fim, como o caso de colunas de destilação extrativa e as do tipo *pressure-swing*. Luyben (2021) afirma que a última é mais atrativa pois não existe a necessidade de adicionar outra espécie química à mistura para alterar a volatilidade, evitando problemas com impurezas.

Uma outra possibilidade de superar as limitações de azeótropo, é fazer o processo, quando possível, ocorrer em uma coluna de destilação reativa. De acordo com Sharma e Singh (2010), existe a possibilidade de influenciar o equilíbrio químico pela remoção de produtos e limitações impostas pela mistura azeotrópica, o que contribui para a crescente importância comercial das colunas de destilação reativa.

Usualmente, grande quantidade de energia consumida nesses processos, é degradada para o meio ambiente devido ao processo de condensação, o que reduz, significativamente, a eficiência termodinâmica desses equipamentos. Nesse sentido, estudos acerca da melhor utilização dessa energia vêm sendo realizados, principalmente com foco no desenvolvimento de técnicas de integração térmica, as quais têm como objetivo recuperar o máximo de energia com base nos requisitos de aquecimento e resfriamento dos fluxos do processo (DEMIREL, 2004).

Liang *et al.* (2017) ressaltam que esse tipo de metodologia permite encontrar de forma parcial ou global uma maneira de minimizar os custos de energia por meio de projetos envolvendo redes de trocadores de calor. Ao final, a ideia é o melhor condicionamento dos processos, a fim de aumentar a sua eficiência energética.

A avaliação energética desses sistemas não pode isoladamente ser considerada uma alternativa apropriada, pois a Primeira Lei da Termodinâmica não lida adequadamente com as restrições da natureza às quais os processos estão submetidos. Nesse sentido, embora o sistema possa parecer otimizado, a avaliação incompleta do sistema pode levar a conclusões equivocadas. Por isso, os métodos de avaliação baseados na Primeira e Segunda Leis da Termodinâmica são mais atrativos, pois permitem enfrentar diretamente os problemas essenciais das irreversibilidades presentes nos sistemas.

1.2. DESCRIÇÃO DO PROBLEMA

Acetato de butila (BuAc) pode ser produzido a partir do processo de transesterificação do acetato de metila (MeAc) com o n-butanol (BuOH) conforme mostra a Equação (1). Esta é

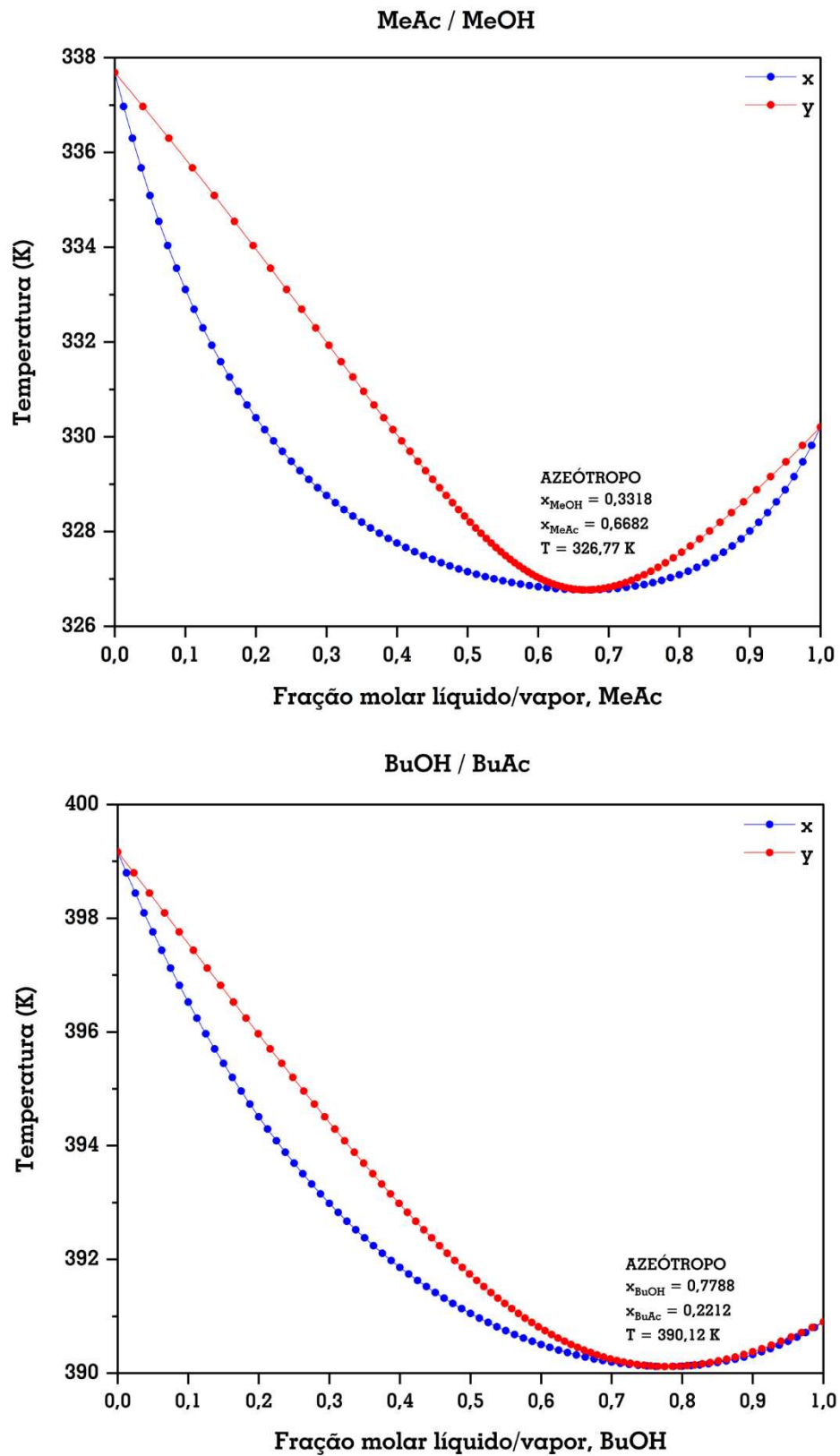
uma reação de equilíbrio, em que o metanol (MeOH) é formado como subproduto. É representada por:



A reação ocorre em fase líquida e é reversível com uma constante de equilíbrio em torno da unidade. A cinética é bastante rápida e os efeitos produzidos pelo calor da reação na coluna reativa são pequenos (LUYBEN *et al.*, 2004).

A realização desta reação implica em alguns problemas para a separação, pois a mistura forma alguns azeótropos conforme exposto na Tabela 1. A curva de equilíbrio a pressão de 1 atm apresentada na Figura 1, revela que o metanol forma azeótropo com o acetato de metila, enquanto o n-butanol forma azeótropo com o acetato de butila. Ambos são azeótropos de ebulição mínima, ou seja, são azeótropos em que seu ponto de ebulição é menor do que o das substâncias que o formam. Na Figura 1, o x representa a composição na fase líquida e y a composição na fase vapor.

Para contornar esta situação, duas técnicas são amplamente utilizadas: destilação extrativa, que altera a volatilidade relativa da mistura, e destilação *pressure-swing*, que altera a pressão do sistema e modifica os limites da destilação (JIMÉNEZ; COSTA-LÓPEZ, 2002; JIMÉNEZ; GARVÍN; COSTA-LÓPEZ, 2002).

Figura 1 - Diagrama T_{xy} MeAc/MeOH e BuOH/BuAc na pressão de 1 atm

A Tabela 1 fornece uma investigação mais detalhada revelando alguns detalhes acerca dos azeótropos previstos pelo Aspen, em base molar, formados pela mistura quaternária desses componentes. Nela é possível perceber que os azeótropos formados são sensíveis a pressão, de forma que a cada mudança de pressão, o azeótropo muda a composição. De forma criteriosa, ao analisar esses resultados, percebe-se a inviabilidade de utilizar a técnica *pressure-swing*, pois, apesar do sistema ser sensível a pressão, a sua variação acarreta no surgimento de novos azeótropos, inclusive ternários (destacados em negrito), o que dificulta ainda mais a separação dos componentes.

Tabela 1 - Formação de azeótropos a diferentes pressões, em base molar

Pressão	Temperatura	Composição Molar			
		BuOH	BuAc	MeOH	MeAc
1 atm	326,77 K	—	—	0,3318	0,6682
1 atm	390,12 K	0,7788	0,2212	—	—
2 atm	346,57 K	—	—	0,3863	0,6137
2 atm	411,93 K	0,9552	0,0448	—	—
3 atm	359,42 K	—	—	0,4225	0,5775
3 atm	443,15 K	—	0,9252	—	0,0748
4 atm	369,18 K	—	—	0,4502	0,5498
4 atm	459,33 K	—	0,8697	—	0,1303
4 atm	460,17 K	0,1002	0,7293	—	0,1705
5 atm	377,15 K	—	—	0,4731	0,5269
5 atm	474,23 K	—	0,8353	—	0,1647
5 atm	478,22 K	0,1250	0,6694	—	0,2056
10 atm	404,29 K	—	—	0,5524	0,4476
10 atm	536,80 K	—	0,7706	—	0,2294
10 atm	558,99 K	0,1468	0,5917	—	0,2615

À pressão de 1 atm, a ordem do ponto de ebulição para os componentes puros e os azeótropos é:

$$\text{BuAc} > \text{BuOH} > \text{BuAc/BuOH} > \text{MeOH} > \text{MeAc} > \text{MeOH/MeAc}$$

$$398,15 \text{ K} > 390,15 \text{ K} > 390,12 \text{ K} > 337,85 \text{ K} > 330,25 > 326,77 \text{ K}$$

Jiménez *et al.* (2002, 2002a) propuseram como alternativa à rota tradicional (uma etapa de reação e outra de separação), a realização do processo em uma coluna de destilação reativa-extrativa. Os autores realizaram o estudo cinético, de equilíbrio químico e de transferência de massa e apresentaram um modelo completo para toda a unidade de reação e a separação, em 4 colunas de destilação: uma unidade de destilação azeotrópica, outra para a destilação reativa-extrativa, a coluna de recuperação do solvente e uma unidade de purificação do acetato de butila. Foram feitas avaliações nos parâmetros para otimizar a coluna de destilação reativa-extrativa, e desenvolvida uma estrutura de controle para o processo.

Estudos posteriores partiram desse trabalho e propuseram outros modelos para a destilação reativa associados a diferentes tipos de unidade de separação. Na seção 2.1 é exposto um resumo de pesquisadores que trabalharam com o processo de produção do acetato de butila via transesterificação do acetato de metila, inclusive as variações de processo contendo destilação reativa. Em todos os trabalhos apresentados os modelos foram otimizados, porém nenhum desses autores realizaram a avaliação termodinâmica a partir dos conceitos derivados da Primeira e Segunda lei da Termodinâmica.

Li *et al.* (2020) também propuseram alguns modelos para este processo, incluindo um processo de destilação reativa em coluna de parede dividida. Com base em dois dos seus modelos propostos, este trabalho avalia a viabilidade de tais processos, explorando os conceitos de avaliação termodinâmica através do consumo específico energético dos reboilers e eficiência da Segunda Lei baseada na disponibilidade. Adicionalmente, a análise econômica dos processos é realizada.

1.3. OBJETIVOS

O objetivo principal desse trabalho é avaliar o processo de produção de acetato de butila via destilação reativa, a partir de dois fluxogramas distintos, um contendo 3 colunas de destilação e outro com 2 colunas, ambos utilizando destilação reativa.

Os objetivos específicos do trabalho são:

- Simular o fluxograma de destilação reativa para o processo de produção do acetato de butila – Fluxograma 1 (PFD 1);
- Simular o fluxograma de destilação reativa para o processo de produção do acetato de butila – Fluxograma 2 (PFD 2);
- Realizar avaliação termodinâmica e econômica do PFD 1;
- Realizar avaliação termodinâmica e econômica do PFD 2;
- Avaliar a variação do número de estágios da seção reativa do PFD 1 sobre os parâmetros termodinâmicos e econômicos;
- Avaliar a variação do número de estágios da seção reativa do PFD 2 sobre os parâmetros termodinâmicos e econômicos;

1.4. CONTRIBUIÇÕES

As contribuições desta tese de doutorado são na direção do entendimento do comportamento termodinâmico do sistema de produção de acetato de butila via transesterificação do butanol. Muito na literatura tem sido estudado em relação a proposições de novas e mais rentáveis configurações para operação desse sistema. No entanto, as avaliações termodinâmicas tem sido deixadas de lado. A eficiência termodinâmica é uma medida importante na avaliação do desempenho de um processo, e sua utilização pode fornecer informações valiosas para melhorar o processo.

Nesse sentido, o trabalho explora a produção do acetato de butila utilizando duas diferentes configurações de processos e contribui a partir dos seguintes pontos:

- Avaliação termodinâmica do sistema de produção de acetato de butila via transesterificação do butanol em sistemas de destilação reativa;
- Compreensão da maneira de como a eficiência termodinâmica do sistema é afetada quando a quantidade de estágios reativos é alterada.

Essas avaliações são na tentativa de preencher as lacunas existentes na literatura sobre a avaliação termodinâmica via disponibilidade termodinâmica do processo de produção de acetato de butila via destilação reativa.

1.5. ORGANIZAÇÃO DA TESE

A Tese é composta por 6 capítulos que são descritos nos parágrafos que se seguem.

No Capítulo 2 encontra-se uma revisão da literatura acerca da destilação reativa, seus fundamentos, vantagens, desvantagens, limitações de aplicação, e as associações da destilação reativa com outros tipos de destilação. Também é apresentado uma visão geral acerca do processo de produção do acetato de butila, meios de produção e as diferentes configurações de processos encontradas na literatura.

Conceitos acerca das propriedades surgidas a partir do estudo da Primeira e Segunda Leis da Termodinâmica são discutidas no Capítulo 3. Exergia, disponibilidade e função disponibilidade. Também são apresentados os conceitos de eficiência termodinâmica e ineficiência e discutidos quanto a sua aplicabilidade.

O Capítulo 4 apresenta os detalhes sobre o processo: cinética reacional, modelo termodinâmico utilizado e mais algumas especificidades necessárias para a modelagem e obtenção dos resultados. Também apresenta o procedimento para realização da avaliação termodinâmica e econômica, e os dois fluxogramas a serem estudados.

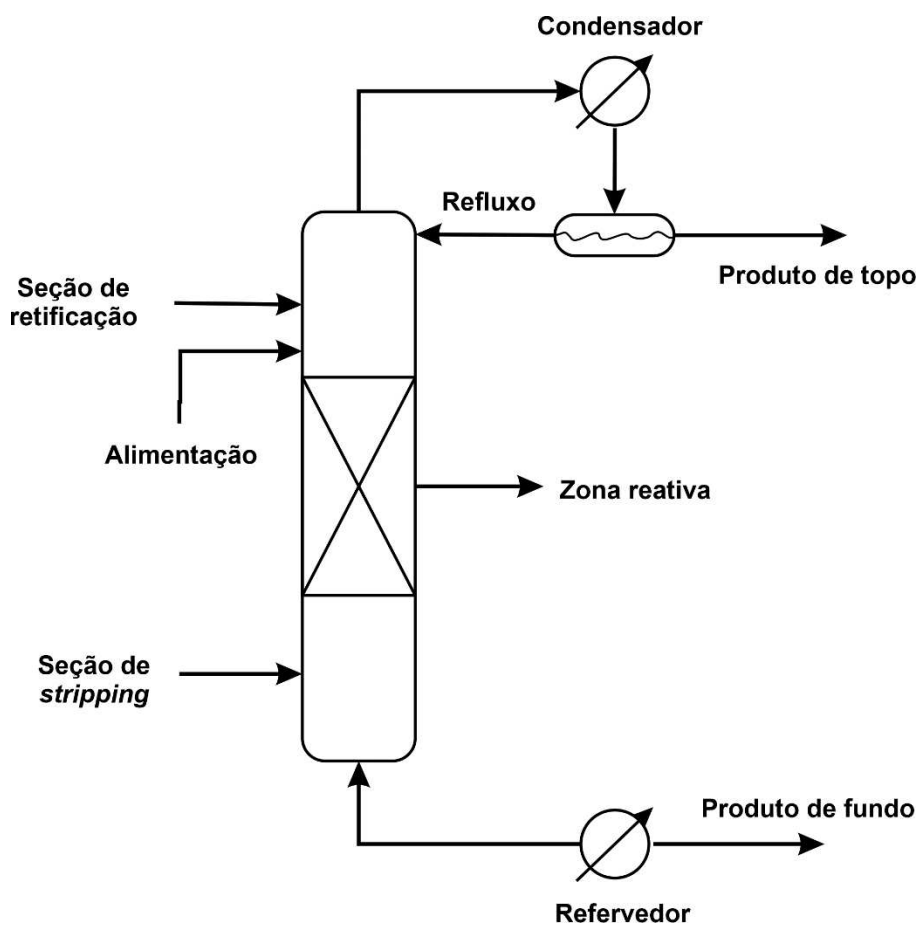
No Capítulo 5 são apresentados os resultados de eficiência termodinâmica, ineficiência e TAC encontrados para as simulações dos dois fluxogramas estudados. Adicionalmente há uma discussão acerca do efeito da variação da quantidade de estágios reativos sobre a eficiência termodinâmica e o consumo energético dos processos.

As conclusões e recomendações de trabalhos futuros são apresentadas no Capítulo 6.

DESTILAÇÃO REATIVA

A destilação reativa (RD, do inglês *reactive distillation*) é o processo em que a destilação ocorre ao mesmo tempo em que ocorrem as reações. O diferencial deste processo é que ele engloba o reator e a coluna em uma única operação, excluindo a necessidade de outra operação para a separação, reduzindo os custos capital e operacional. A Figura 2 apresenta um esquema do processo de destilação reativa.

Figura 2 – Representação esquemática do processo de destilação reativa (RD).



FONTE: Adaptado de Sharma e Singh (2010)

Algumas vantagens de utilizar a destilação reativa são apresentadas por diversos autores (MALONE; DOHERTY, 2000; MALONE; HUSS; DOHERTY, 2003; SHARMA; SINGH, 2010; VORA; DAOUTIDIS, 2001):

- Superar as limitações na conversão de equilíbrio;
- Suprimir reações colaterais para reduzir subprodutos indesejados;
- Superar limitações azeotrópicas;
- Utilização do calor de reação para evaporação da fase líquida;
- Controle simples da temperatura na zona reacional;
- Influenciar o equilíbrio químico pela remoção constante de produtos;
- Melhoria da produtividade e seletividade;
- Custos energéticos e operacionais reduzidos;
- Elimina a necessidade de uso de solventes.

Seader *et al.* (2011) apresentam alguns motivos para a consideração, ou não, da utilização da destilação reativa. Quando a reação ocorre em fase líquida (com ou sem catalisador), e a pressão e temperatura são viáveis para ambos os processos, isto significa que tais sistemas são exequíveis em uma destilação reativa. Adicionalmente, as reações devem ser reversíveis. Não é aconselhável a utilização de reações irreversíveis, pois não trazem benefícios em relação a um outro tipo de destilação.

Para trabalhar com sistemas de destilação reativa, algumas condições devem ser observadas, como por exemplo: quando são consideradas em separadas, reação e separação, os parâmetros operacionais do reator devem ser otimizados visando a melhor condição para a cinética da reação, enquanto para a destilação, a otimização deve ser voltada para as melhores condições de temperatura e pressão que favoreçam o equilíbrio líquido-vapor (ELV). Para o processo de destilação reativa, as condições supracitadas devem ser simultaneamente favorecidas pela otimização, tornando limitada sua aplicabilidade aos processos. De acordo com Luyben e Yu (2008), os efeitos de pressão e temperatura são muito mais nítidos na RD do que na destilação convencional, visto que estes parâmetros afetam tanto o equilíbrio de fases quanto a cinética química.

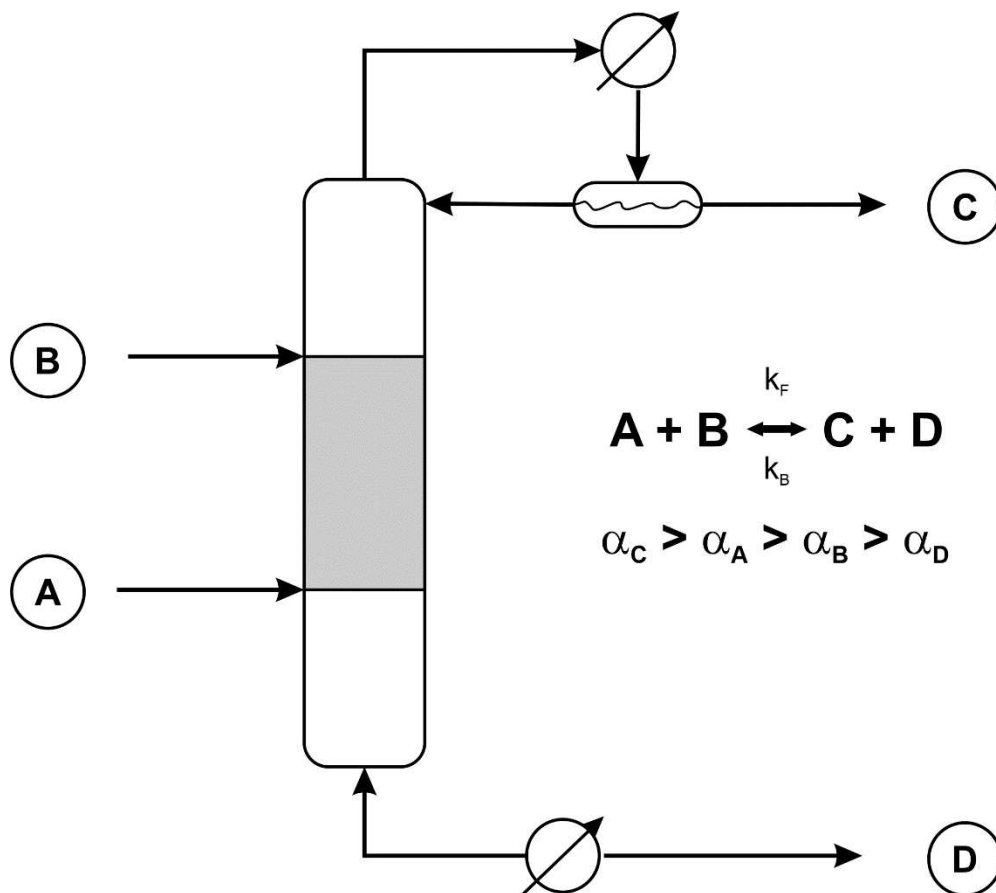
Outra restrição diz respeito ao ponto de ebulição dos componentes. O ideal é que os produtos sejam os de maior e menor volatilidade, e os reagentes de volatilidade intermediária.

Por exemplo, para uma reação do tipo $A + B \leftrightarrow C + D$, idealmente as volatilidades devem se apresentar da seguinte forma:

$$\alpha_C > \alpha_A > \alpha_B > \alpha_D \text{ ou } \alpha_D > \alpha_A > \alpha_B > \alpha_C \quad (2)$$

qualquer diferença nessa sequência aumenta o grau de dificuldade do processo. Se a idealidade ocorre, há uma grande possibilidade de que os reagentes sejam consumidos em grande proporção, eliminando a necessidade de correntes de reciclo, por exemplo. A Figura 3 apresenta um esquema para o processo de destilação reativa ideal.

Figura 3 – Coluna de destilação reativa ideal



FONTE: Adaptado de Luyben e Yu (2008)

Os processos RD podem ser divididos em homogêneos (autocatalizados ou homogeneamente catalisados) e heterogêneos, catalisados por um catalisador sólido (destilação catalítica). A velocidade das reações autocatalíticas é influenciada somente pela temperatura ou pressão do equipamento RD. A catálise homogênea permite que a taxa de reação seja

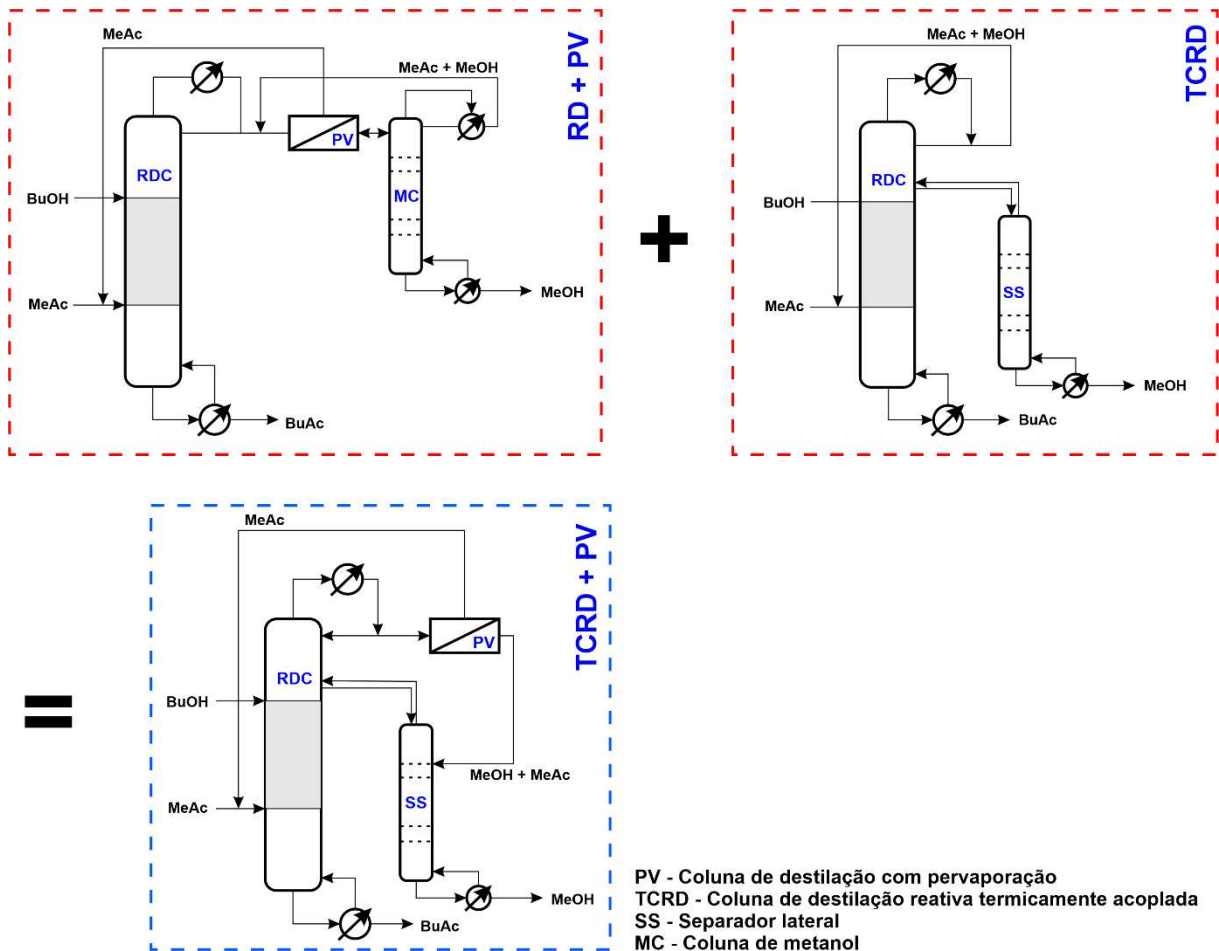
influenciada também pela alteração da concentração de catalisador e, assim, a taxa de reação pode ser melhor adaptada às condições do equipamento de RD. Embora a catálise homogênea seja mais flexível, esta técnica requer etapas de separação de alto custo para a recuperação do catalisador (KISS, 2013).

Para o design de coluna de destilação RD, há um aumento no número de variáveis a serem consideradas, se comparada à destilação convencional: pressão, temperatura, *holdup* nos pratos reativos, quantidade de pratos reativos, localização das correntes de alimentação dos reagentes, quantidade de pratos nas seções de *stripping* e retificação, razão de refluxo e quantidade de calor fornecida ao reboiler. Os graus de liberdade podem ser ajustados de acordo com o objetivo, que pode ser o Custo Total Anual (TAC), por exemplo.

Apesar de não ter nenhum efeito em regime estacionário nas colunas de destilação comum, o *holdup* na destilação RD é importante, visto que as taxas de reação são diretamente dependentes desse parâmetro. Além disso, no design, o diâmetro da coluna só pode ser obtido após a correta determinação do *holdup* em cada prato (LUYBEN; YU, 2008).

Destilação reativa ainda pode ser associada a outros processos, gerando um novo tipo de destilação. Alguns pesquisadores unem destilação reativa e extrativa (RED) numa só coluna, como fazem Cai *et al.* (2011). É vantajoso por ser mais flexível que a destilação reativa, pois as volatilidades relativas dos reagentes e produtos podem ser ajustadas pelo solvente para fazer com que os produtos sejam os componentes mais leves e (ou) mais pesados. Harding e Fieg (2020) utilizam um processo de destilação reativa em colunas de parede dividida (RDWC) e afirmam ser mais econômico em investimentos e custos operacionais, outras vantagens vão depender das características de cada processo, pois este tipo de destilação é mais complexo que as habituais. Harvianto *et al.* (2017) unem um sistema de destilação reativa com acoplamento térmico a um sistema de pervaporação a base de membrana e afirmam que esse processo melhora a eficiência energética. O modelo proposto por eles é reproduzido na Figura 4.

Figura 4 – Esquema de um processo de destilação reativa termicamente acoplada com pervaporação (TCRD+PV)



FONTE: Adaptado de Harvianto *et al.* (2017)

2.1. PRODUÇÃO DE ACETATO DE BUTILA

O acetato de butila pode ser produzido por dois processos principais, a esterificação e a transesterificação. Via esterificação, o ácido acético (HAc) reage com o butanol, tendo como subproduto a água, que forma azeótropo com o butanol trazendo dificuldades para separação (AL-RABIAH *et al.*, 2022). Via transesterificação, o butanol pode reagir ou com o acetato de metila (AL-RABIAH *et al.*, 2022; CUI *et al.*, 2011; LI *et al.*, 2020; SHEN *et al.*, 2020), ou ainda o acetato de etila (ABDULWAHAB, 2012).

A reação de transesterificação do butanol com o acetato de metila é a mais utilizada, e conforme descrito na seção 1.2, também há formação de azeótropos. Com o intuito de diminuir os problemas causados pela azeotropia, estruturas diferentes de processos são propostas e avaliadas no decorrer dos anos.

Luyben *et al.* (2004, 2011) propuseram um modelo em que nenhum agente de extração é utilizado. Eles propõem o processo em destilação reativa com duas colunas adicionais e dois ciclos. Com sucesso eles conseguem obter bons resultados, mas o foco do trabalho é mostrar o quanto ele pode ser econômico se comparado ao processo convencional de obtenção de acetato de butila, além de explorar a capacidade de controle deste processo.

Cai *et al.* (2011) promoveram a transesterificação de acetato de metila e n-butanol por meio de destilação reativa extrativa utilizando um solvente iônico de fácil recuperação para a quebra dos azeótropos. O processo foi realizado em duas colunas de destilação, e os produtos foram obtidos com alta pureza. A fim de otimizar o processo, foi investigada a variação da razão de refluxo, do *holdup*, da condição e posição de alimentação, da razão de solvente e da concentração de catalisador.

A utilização do modelo de destilação reativa foi combinado com um modelo de pervaporação por Steinigeweg e Gmehling (2004). Esta técnica faz uso de uma membrana que separa os componentes baseados em sua solubilidade e difusividade e foi utilizada para separar o azeótropo formado pelo metanol e o acetato de metila. Conversões próximas de 100% foram obtidas. A razão de refluxo e o fluxo de alimentação foram avaliados, e adicionalmente 3 modelos diferentes de membranas foram testados.

Além da pervaporação, Harvianto *et al.* (2017) realizaram a integração térmica da planta acrescentando um separador lateral. Eles alcançaram uma alta pureza nos produtos e conseguiram reduzir o consumo energético e o custo operacional do processo.

Wang *et al.* (2008, 2011) em dois trabalhos examinaram as vantagens do acoplamento térmico do processo. O número de estágios foi avaliado e também o efeito da pressão visando o aumento da conversão e a redução da carga térmica do reboiler. Seus trabalhos incluíram o estudo da controlabilidade do processo.

Além destes, muitos autores tem dedicado seus estudos na modelagem desse processo em colunas de destilação reativa somente, ou em processos híbridos. Em alguns desses trabalhos há, inclusive, a variação de modelo termodinâmico e de catalisador. Alguns exemplos podem ser vistos na Tabela 2, que destaca o tipo de processo, modelo termodinâmico e catalisador utilizado e os pesquisadores que o estudaram, todos para o processo de obtenção do acetato de butila via transesterificação do butanol com o acetato de metila.

Tabela 2 - Exemplos de estudos para a transesterificação de butanol com acetato de metila por diferentes configurações envolvendo destilação reativa

Tipos de Processo	Modelo Termodinâmico	Catalisador	Trabalhos
Destilação reativa	NRTL	Amberlyst-15	(LI <i>et al.</i> , 2020)
	UNIFAC	NKC-9	(HE <i>et al.</i> , 2010; XU <i>et al.</i> , 2009)
	NRTL	Enzima <i>Candida Antarctica lipase</i>	(WANG <i>et al.</i> , 2020)
Destilação reativa com pervaporação	UNIQUAC	Amberlyst-15	(HARVIANTO; AHMAD; LEE, 2017b; STEINIGEWEG; GMEHLING, 2004)
Destilação reativa com pervaporação e acoplamento térmico	NRTL	Amberlyst-15	(LI <i>et al.</i> , 2020)
	UNIQUAC	Amberlyst-15	(HARVIANTO; AHMAD; LEE, 2017a)
Destilação reativa com acoplamento térmico	UNIFAC	Amberlyst-15	(WANG; WONG; YU, 2008)
Destilação reativa com integração térmica	UNIFAC	Amberlyst-15	(WANG; HUANG; YU, 2011)
Destilação reativa e extrativa	NRTL	Líquido Iônico [$HSO_3 - bHim$] HSO_4	(CAI; CUI; YANG, 2011)

Na maioria desses trabalhos a cinética proposta por Jiménez e seus colaboradores (2002; 2002a) é a mais difundida e utilizada, apesar da variação nos modelos termodinâmicos. Bozek-Winkler e Gmehling (2006) utilizando o catalisador Amberlyst-15 por meio de dois diferentes modelos cinéticos, o pseudo-homogêneo e o de Langmuir-Hinshelwood, concluíram que os dois possuem resultados semelhantes e podem ser aplicados para o design de colunas de

destilação reativa ou reatores de membrana. Neste trabalho não é contemplado com o estudo do tipo de catalisador.

No processo de transesterificação, apesar de ser um subproduto, o metanol também é produzido em grande escala. Este é o mais simples dos álcoois, é líquido a temperatura e pressão ambientes e pode ser considerado uma matéria prima inicial nas indústrias químicas em geral, com destaque para as de plástico, além de ser uma alternativa aos combustíveis fósseis. É produzido a granel, com uma produção superior a 70 milhões de t/ano (DANG *et al.*, 2019; LAUDENSCHLEGER; RULAND; MUHLER, 2020; ROODE-GUTZMER; KAISER; BERTAU, 2019; THRANE *et al.*, 2020). Por conta de sua grande utilização, acaba se tornando um produto de valor agregado no processo, sendo importante que seja atingindo um grau de pureza na sua separação.

CONCEITOS TERMODINÂMICOS E ECONÔMICOS

Usualmente, os processos são avaliados em termos da Primeira Lei da Termodinâmica. Embora os balanços de massa e energia já estejam bem consolidados e explorados, eles não são capazes de lidar adequadamente com as restrições da natureza as quais os processos são submetidos. Como não existe nenhum processo com eficiência de 100%, é importante que sejam identificadas as limitações dos processos. Nesse intuito, os balanços que são obtidos em conjunto com a Primeira e a Segunda Lei da Termodinâmica se destacam, pois são capazes de quantificar as perdas reais, além de identificar as causas, locais e a magnitude das ineficiências presentes em um processo.

Os itens de 3.1 a 3.5 discutem acerca das propriedades emergentes dos balanços com a Primeira e Segunda Lei da Termodinâmica. São discutidos as suas definições, seus usos, vantagens e desvantagens. Além disso, alguns exemplos são inseridos para auxiliar na compreensão de desses termos. Já os itens 3.6 e 3.7 discutem sobre algumas definições de eficiência termodinâmica baseadas também na Primeira e Segunda Lei da Termodinâmica. No item 3.8, uma breve discussão sobre o consumo específico de energia, utilizado como mais uma métrica de comparação.

3.1. EXERGIA

Entende-se por exergia, a quantidade de trabalho útil que se pode adquirir de um processo quando este é levado reversivelmente para um estado de equilíbrio com o meio ambiente. Análise de exergia é uma técnica de análise termodinâmica baseada na Primeira e na

Segunda Lei da Termodinâmica, e fornece uma forma de avaliar e comparar processos e sistemas de forma racional e significativa (DINCER; ROSEN, 2021).

Como a exergia é obtida em relação a um estado de referência, é importante defini-lo. O estado de referência é frequentemente encontrado na literatura como sendo o estado morto. Esse estado está em completo equilíbrio, ou seja, não há gradientes envolvendo pressão, temperatura e potencial químico e, portanto, não há qualquer possibilidade de produção de trabalho. É utilizado como um ponto de referência porque representa um estado bem definido que pode ser usado para comparar sistemas.

A exergia total em um sistema pode ser dividida nas seguintes parcelas: cinética (E_k), potencial (E_p), física (E_{ph}), química (E_{ch}), térmica (E_Q), elétrica (E_e) e de trabalho (E_w). Cada uma dessas parcelas será discutida a seguir. A exergia é expressa em sua totalidade pela Equação (3):

$$E = E_k + E_p + E_{ph} + E_{ch} + E_Q + E_e + E_w \quad (3)$$

As parcelas cinética e potencial são usualmente negligenciadas em análise de processos industriais (NGUYEN *et al.*, 2014), de modo que Michalakakis *et al.* (2021) afirmam ser a química e a física as componentes mais importantes da exergia, embora as demais devam ser consideradas quando existem equipamentos como bombas, turbinas, trocadores de calor e outros equipamentos.

De forma geral, a exergia física pode ser escrita em termos da Equação (4) e representa o trabalho que pode ser obtido quando o sistema é trazido ao estado de equilíbrio com o estado ambiente.

$$E_{ph} = U - U_0 - T_0(S - S_0) + P_0(V - V_0) \quad (4)$$

Essa parcela pode ser encontrada com facilidade, visto que os termos que a compõem são termos tabelados para as mais diversas substâncias e elementos. Para os casos em que a corrente não é pura, através das propriedades termodinâmicas é possível calcular as propriedades da mistura, e ainda considerar a não-idealidade de alguns sistemas.

A exergia química resulta da diferença de composição e potencial químico das substâncias do sistema em relação a sua quantidade no ambiente especificado. Seu cálculo se torna complicado em algumas situações, e será discutido com mais detalhes na seção 3.5.

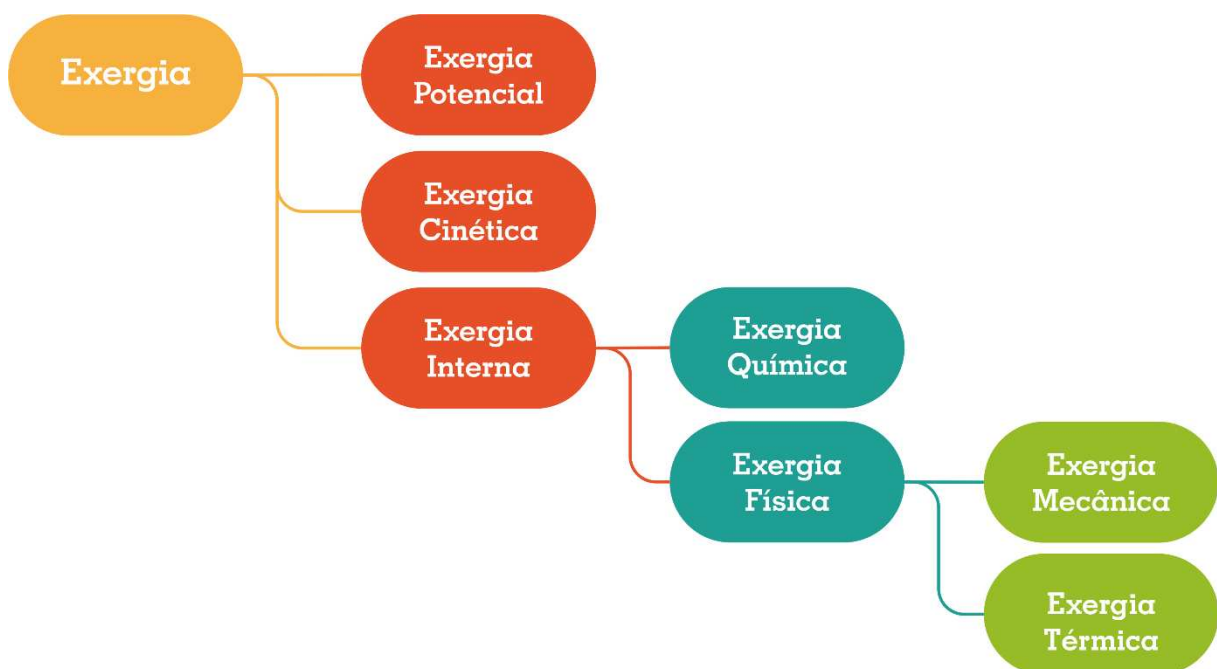
A exergia térmica representa o máximo de trabalho que pode ser extraído de um fluxo de calor a temperatura T . Uma discussão mais aprofundada desse termo é fornecida na seção seguinte, e é calculada conforme a Equação (5):

$$E_Q = \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) \dot{Q} \quad (5)$$

As exergias elétrica e de trabalho são as energias úteis associadas ao trabalho elétrico e aos demais trabalhos. Seus valores são, por definição, iguais ao valor do trabalho calculado nos equipamentos, conforme explicam Dincer e Rosen (2021).

As várias parcelas da qual a exergia total depende, torna o cálculo robusto, principalmente, o cálculo da parcela química. Um modelo esquemático é apresentado na Figura 5, que representa a exergia total e sua composição. Mais detalhes acerca do desenvolvimento das equações de exergia podem ser encontradas em Lizarraga e Picalo-Perez (2020).

Figura 5 - Representação esquemática dos componentes da exergia



É importante afirmar que não existe uma convenção acerca de a exergia ser (ou não) considerada uma função de estado. Seider *et al.* (2016) defendem que como a exergia dependente de duas funções de estado, a entalpia e a entropia, ela pode ser considerada uma função termodinâmica. Lizarraga e Picalo-Perez (2020) discordam e afirmam que como a

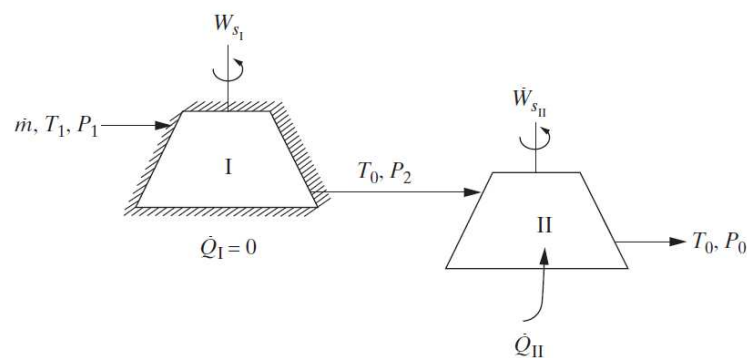
exergia não depende somente do estado do sistema, mas também das condições ambientes, não há como considerá-la função termodinâmica.

3.2. DISPONIBILIDADE

Para sistemas abertos, a Primeira Lei da Termodinâmica pode ser usada para determinar a quantidade de energia transferida por calor ou trabalho, pelo ou para o sistema. Porém, devido as irreversibilidades inerentes aos processos, a Primeira Lei não consegue quantificar a quantidade máxima ou mínima que pode ser inserida ou extraída do processo para que o trabalho seja realizado. Somente é possível determinar diretamente pela Primeira Lei caso o sistema seja reversível. Didaticamente, Seider *et al.* (2016) apresentam como é possível obter o trabalho máximo (ou mínimo) ao trazer as correntes ao equilíbrio com a vizinhança.

De acordo com a Figura 6, um caminho reversível é selecionado. Uma corrente com vazão molar \dot{m} , no estado 1, a T_1 e elevada pressão P_1 , é alimentado a turbina I que opera adiabática e reversivelmente. Ela é expandida para P_2 e para temperatura ambiente T_0 produzindo trabalho de eixo à taxa de \dot{W}_{sI} . A corrente efluente da primeira turbina é expandida isotermicamente (não-adiabática) e reversivelmente na turbina II para a pressão ambiente P_0 .

Figura 6 - Caminho reversível



FONTE: Seider *et al.* (2016)

Partindo daí e ignorando as energias cinética e potencial, a Primeira Lei da Termodinâmica aplicada ao processo global resulta em:

$$\dot{m}\Delta H_{1\rightarrow 0} = \dot{Q} - \dot{W}_S \quad (6)$$

onde \dot{Q} é a taxa de calor transferida para turbina II, e \dot{W}_S é a soma dos trabalhos de eixo produzidos nas duas turbinas.

A mudança de entropia em sistemas não isotérmicos é dada por:

$$\Delta\dot{S} = \int_1^2 \frac{d\dot{Q}}{T} \quad (7)$$

Aplicando a forma diferencial da Equação (7) para turbina II, encontra-se:

$$\dot{m}dS = \frac{d\dot{Q}}{T_0} \quad (8)$$

Integrando:

$$Q = \dot{m} \int_0^1 T_0 dS = T_0 \dot{m} \Delta S_{1 \rightarrow 0} \quad (9)$$

Substituindo a Equação (9) em (6):

$$m\Delta H_{1 \rightarrow 0} = T_0 \dot{m} \Delta S_{1 \rightarrow 0} - \dot{W}_S \quad (10)$$

Rearranjando:

$$\dot{W}_S = \dot{W}_{S_I} + \dot{W}_{S_{II}} = -\dot{m}(\Delta H_{1 \rightarrow 0} - T_0 \Delta S_{1 \rightarrow 0}) \quad (11)$$

A Equação (11) é o trabalho máximo que será extraído do processo, ou ainda o trabalho mínimo que deve ser inserido no sistema, uma vez que é encontrada através de um caminho reversível. Esta equação pode ser aplicada para qualquer sistema, pois ela é obtida através da junção da Primeira e Segunda Lei da Termodinâmica, sendo possível contabilizar as irreversibilidades através do termo entrópico.

O trabalho máximo \dot{W}_S pode ser reescrito como $\dot{m}A_{1 \rightarrow 0}$. Segundo Seider *et al.* (2016), a propriedade A foi inicialmente chamada de disponibilidade termodinâmica por Keenan

(1951). De acordo com o discutido, a variação de disponibilidade entre estados em um processo químico é dada pela Equação (12):

$$\Delta A_{1 \rightarrow 2} = A_2 - A_1 = \Delta H_{1 \rightarrow 2} - T_0 \Delta S_{1 \rightarrow 2} \quad (12)$$

3.3. CÁLCULOS ENVOLVENDO DISPONIBILIDADE E EXERGIA

Neste tópico, dois exemplos são abordados para facilitar o entendimento da disponibilidade e da exergia, além de discutir alguns pontos importantes sobre essas propriedades. Todos os exemplos foram simulados no software Aspen Plus™.

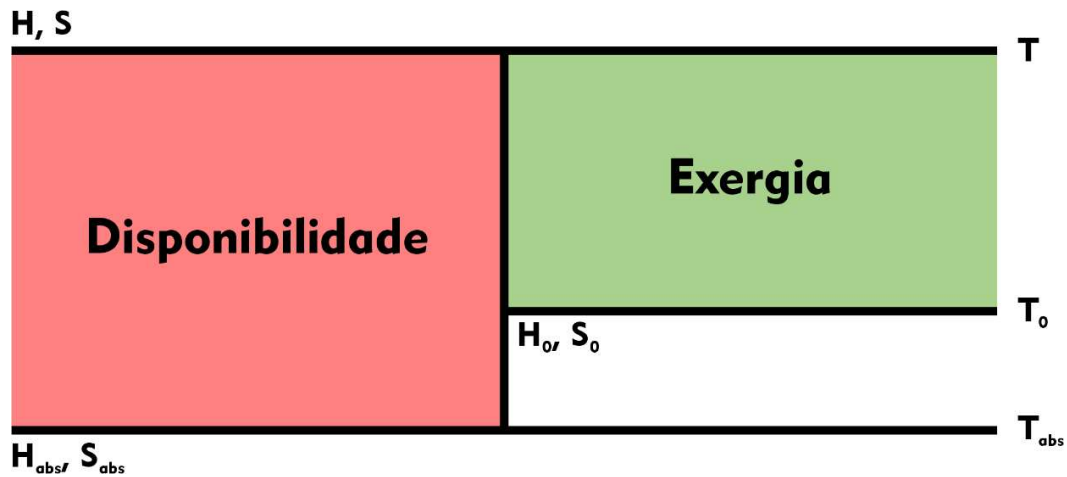
Devido a utilização deste software, é necessário compreender como é realizada a abordagem para disponibilidade e exergia. A Tabela 3 apresenta como o Aspen calcula essas propriedades.

Tabela 3 - Fórmulas utilizadas para os cálculos das propriedades no Aspen Plus™

	Cálculo
Disponibilidade	$H - T_0 S$
Exergia	$(H - H_0) - T_0 (S - S_0)$

No cálculo das propriedades termodinâmicas entalpia e entropia, é necessária uma escolha de referência, porque estas propriedades não apresentam valor absoluto. Além disso, na termodinâmica só há interesse em suas variações. Das propriedades descritas na Tabela 3, H e S são calculadas na temperatura do sistema, nesse caso, das correntes. H_0 e S_0 são calculadas na temperatura de referência para a exergia, que podem ser configuradas pelo usuário. Essa temperatura é pré-definida como 25°C. Todos os cálculos realizados nesse trabalho usam a mesma referência. T_0 é a temperatura do ambiente utilizado como referência para ambos os cálculos, e também corresponde a 25°C. É importante lembrar que o Aspen apenas considera no cálculo da exergia, a exergia física. Estas propriedades são mais bem visualizadas quando observamos a Figura 7.

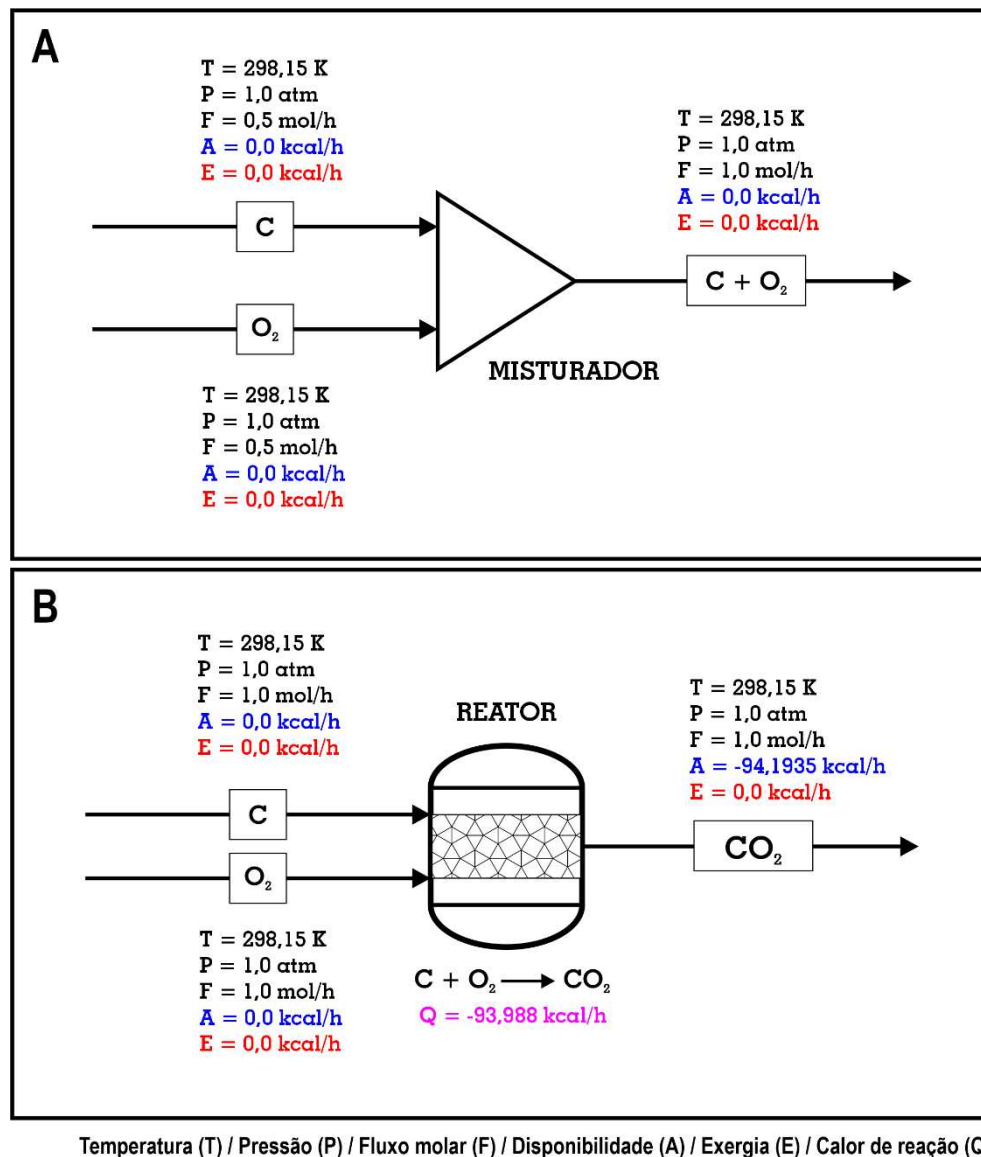
Figura 7 - Exergia e Disponibilidade no Aspen Plus™



Cada linha horizontal, na Figura 7, representa uma determinada temperatura: T é a temperatura do sistema, T_0 é a temperatura de referência do ambiente e T_{abs} é a temperatura a qual o Aspen utiliza como base para calcular as propriedades termodinâmicas como absolutas. H e S são a entalpia e a entropia em cada temperatura correspondente. As áreas hachuradas representam a disponibilidade e a exergia, de acordo com as cores representadas. Observando-se o esquema da figura acima, torna-se fácil a visualização do cálculo dessas propriedades no Aspen Plus™.

Diante do exposto, serão discutidos exemplos que envolvem o cálculo das propriedades: disponibilidade e exergia. O primeiro exemplo, conforme apresenta a Figura 8, refere-se a mistura do carbono grafite e o gás oxigênio, seguido de um processo reacional. Ambos os componentes entram no processo a 25°C e 1 atm, nas fases sólida e gasosa, respectivamente.

Figura 8 - Processo de mistura e reacional do carbono grafite e gás oxigênio



No misturador (Figura 8a), as correntes contendo carbono e oxigênio puros são misturadas de maneira equimolar, e apresentam fluxo de disponibilidade e exergia nulos. Observando-se para as equações da Tabela 3, pode-se entender que a exergia é nula, pois as correntes se encontram nas mesmas condições do ambiente de referência configurado no início das simulações. Dessa forma, as entalpias H e H_0 são iguais, assim como as entropias S e S_0 . Como não há variação de energia e nem de entropia, a exergia física calculada é nula.

A disponibilidade também apresenta valor nulo, visto que é uma medida do distanciamento entre o equilíbrio com o ambiente, de forma que nenhum trabalho útil pode ser obtido de um sistema que está em estado morto, logo, os compostos O_2 e $C_{grafite}$, na temperatura e pressão na qual se encontram, também estão em seus respectivos estados mortos.

Já na corrente de saída, a disponibilidade e a exergia também são iguais a zero. Diferente das anteriores, agora tem-se uma corrente onde existe a presença de duas substâncias. É de esperar que elas interajam entre si, alterando a energia absorvida ou liberada, ou até mesmo produzindo irreversibilidades. Nesse caso, as propriedades foram nulas porque além de não haver mudança de condições de temperatura e pressão, também não ocorre o processo de mistura, pois trata-se de componentes em fases diferentes, fazendo que nenhuma entropia seja produzida.

Um reator de equilíbrio onde as substâncias se misturam de acordo com a estequiometria para formar dióxido de carbono é apresentado na Figura 8b. As correntes de entrada possuem disponibilidade e exergia nula pelos mesmos motivos apresentados anteriormente. Na saída a exergia continua igual a zero pois nela suas condições são iguais às de referência, ou seja, a variação de entalpia e entropia é nula. Em relação as propriedades físicas pressão e temperatura, também não houve variação entre a entrada e saída, mas é importante pontuar que houve o surgimento de uma nova espécie química devido à reação, que sugere uma variação na exergia química. No Aspen, o valor zero para esta propriedade é apresentado, pois somente a exergia física é considerada no cálculo.

Já a disponibilidade apresentou um valor diferente, $-94,19 \text{ kcal/h}$, como exposto na Figura 8b. Este valor corresponde a energia de Gibbs padrão para o dióxido de carbono (PERRY; GREEN, 2008). Há uma aparente semelhança entre o cálculo da disponibilidade e a energia de Gibbs ($G = H - TS$). A diferença reside na aplicação da temperatura. Enquanto a energia de Gibbs utiliza a temperatura do sistema, a disponibilidade utiliza a temperatura do ambiente. As propriedades entalpia e entropia são dependentes da temperatura, logo são calculadas na temperatura do sistema para ambas as situações. Como, nesse caso, as temperaturas coincidem, o valor das propriedades também é o mesmo. Em definição, ambas são a quantidade de energia que o processo dispõe para realizar trabalho.

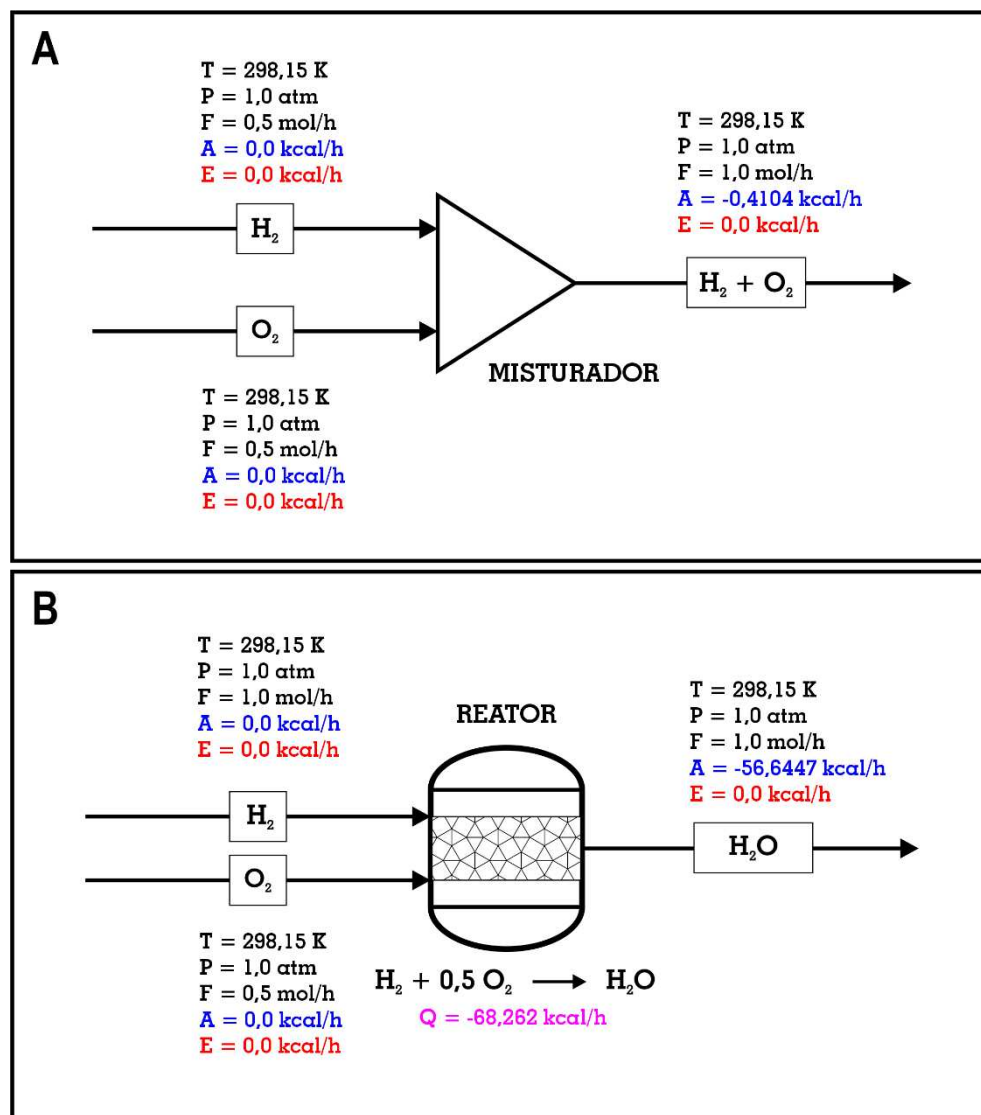
O valor de $-93,98 \text{ kcal/h}$ apresentado no bloco do reator, na Figura 8b, é o calor reacional. Como esta é uma reação de formação, esse valor também corresponde a entalpia de formação do dióxido de carbono.

O segundo exemplo, mostrado na Figura 9, tem-se o processo de mistura e o processo reativo entre o gás oxigênio e o gás hidrogênio à 25°C e 1 atm , ambos em fase gasosa.

Assim como no primeiro exemplo, no misturador as disponibilidades das correntes de entrada são nulas. As razões são as mesmas explicadas anteriormente, e mais uma vez pode-se inferir que, para o Aspen, as substâncias H_2 e O_2 se encontram em seu estado morto nas condições de 25°C e 1 atm .

Para a corrente de saída, tem-se uma situação diferente do exemplo anterior, ela apresenta uma disponibilidade de $-0,41 \text{ kcal/h}$. Neste processo, como o hidrogênio e o oxigênio estão em fase gasosa, eles interagem formando uma mistura, e essa interação entre as suas moléculas são responsáveis pelo surgimento de entropia na mistura, ou seja, há produção de irreversibilidades. Nesse caso, não há possibilidade de a disponibilidade ser nula.

Figura 9 - Processo de mistura e reacional para o hidrogênio e oxigênio



Temperatura (T) / Pressão (P) / Fluxo molar (F) / Disponibilidade (A) / Exergia (E) / Calor de reação (Q)

No reator, de maneira estequiométrica o oxigênio e hidrogênio reagem para formar água. De forma análoga ao misturador, as correntes de entrada apresentam disponibilidade igual a zero. Durante o processo reativo ocorre a formação de água e liberação de energia, pois trata-

se de uma reação exotérmica. A energia liberada é contabilizada como calor reacional, ou ainda nesse caso, a entalpia de formação para a água.

O cálculo da energia útil do sistema é realizado através da disponibilidade, que apresentou valor de $-56,64 \text{ kcal/h}$. Esse valor é igual a energia de Gibbs padrão para a água (PERRY; GREEN, 2008), pois as temperaturas do sistema e ambiente são iguais.

O calor liberado no reator ($-68,26 \text{ kcal/h}$) é função somente do liberado pela reação, nenhuma outra fonte de calor é adicionada ao bloco. Logo, espera-se que a corrente efluente apresente uma disponibilidade com o mesmo valor. Porém, de acordo com a Segunda Lei da Termodinâmica, devido as irreversibilidades produzidas no processo, calor não pode ser totalmente convertido em trabalho. Sabendo que a disponibilidade corresponde ao trabalho mínimo, neste caso, cedido pela corrente, o valor apresentado ($-56,64 \text{ kcal/h}$) representa a parcela da quantidade de calor que pôde ser convertida em trabalho. A diferença entre elas ($11,62 \text{ kcal/h}$) é o trabalho perdido durante a conversão.

A análise realizada através da Figura 8 e da Figura 9 permitiu concluir que para os elementos que formam as substâncias utilizadas neste trabalho, ou seja, carbono (C), hidrogênio (H) e oxigênio (O), o Aspen adota como referência para o estado morto, a temperatura de 25°C e pressão de 1 atm. Quando o sistema se encontra em seu estado morto, não é possível extrair nenhum trabalho útil dele, ou seja, sua disponibilidade é nula. Isso é observado nas correntes de carbono grafite, oxigênio e hidrogênio nos exemplos explorados. No caso do carbono, sabe-se que existem outros alótropos à temperatura ambiente, mas o carbono grafite é tomado como referência por ser termodinamicamente mais estável.

3.4. FUNÇÃO DISPONIBILIDADE

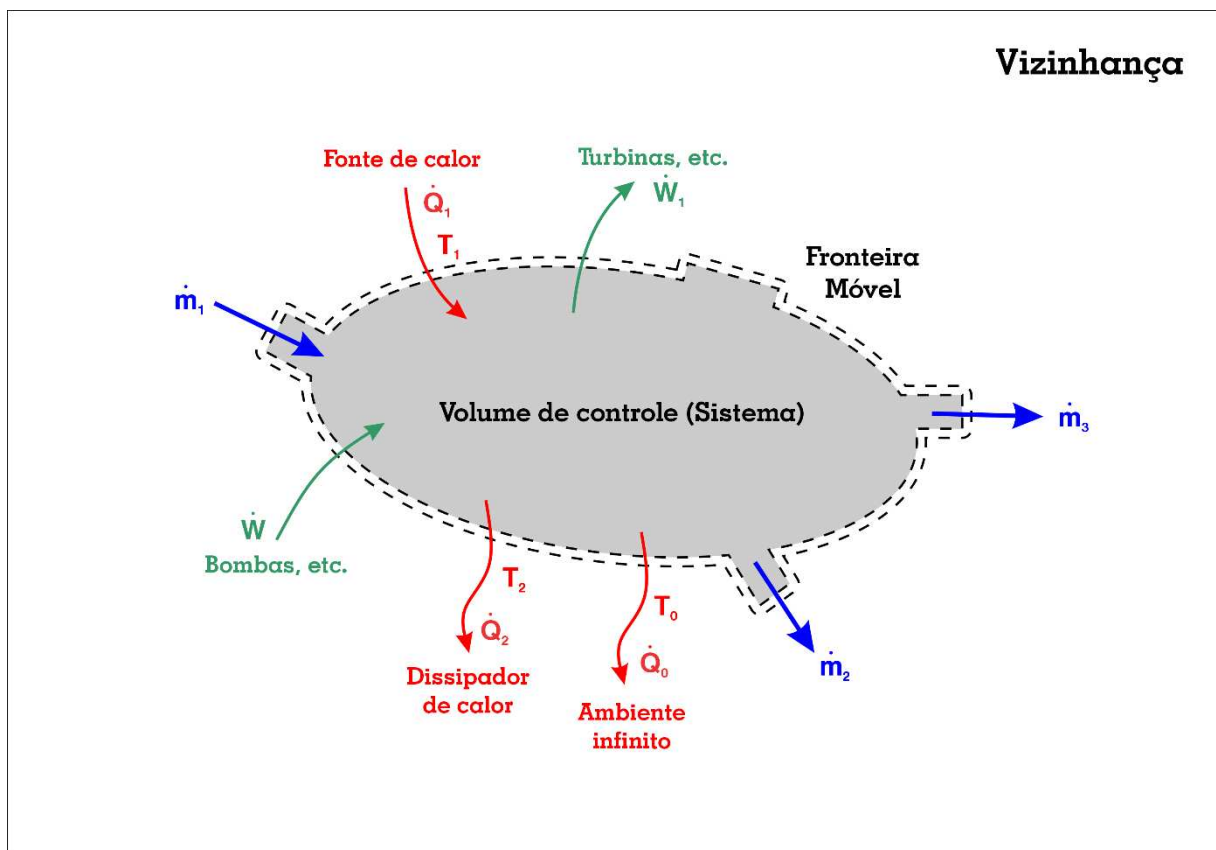
Para um determinado volume de controle, conforme exposto na Figura 10, Seider *et al.* (2016) estabelecem o balanço de energia seguindo a Primeira Lei da Termodinâmica, de acordo com o que se segue:

$$\frac{\Delta(mU)_{\text{sistema}}}{\Delta t} + \Delta(\dot{m}H)_{\text{correntes}} = \dot{Q}_0 + \sum \dot{Q}_i - \sum \dot{W}_i \quad (13)$$

onde $\Delta(mU)_{\text{sistema}}$ é a variação de energia interna do sistema, $\Delta(\dot{m}H)_{\text{correntes}}$ é variação de entalpia fluindo através das correntes de entrada e saída do sistema, \dot{Q}_0 é a quantidade de calor

transferido para o volume de controle pela vizinhança a temperatura do ambiente T_0 , \dot{Q}_i é a quantidade de calor transferido para o volume de controle a temperaturas diferentes de T_0 . O termo \dot{W}_i corresponde ao trabalho feito pelo ou para o sistema, e inclui os trabalhos de eixo (W_s), elétrico (W_e) e o trabalho resultante da expansão ou contração do sistema ($P\Delta V$). A Equação (13) não contempla os termos correspondentes a energia cinética e potencial, pois devido sua pequena variação comparada aos outros termos, eles podem ser negligenciados.

Figura 10 - Volume de controle para sistemas abertos



FONTE: Adaptado de Seider *et al.* (2016)

De modo semelhante, um balanço surgido a partir da Segunda Lei da Termodinâmica pode ser derivado, resultando em:

$$\frac{\Delta(mS)_{sistema}}{\Delta t} + \Delta(\dot{m}S)_{correntes} - \frac{\dot{Q}_0}{T_0} - \sum \frac{\dot{Q}_i}{T_i} = \Delta\dot{S}_{irr} \quad (14)$$

onde $\Delta(mS)_{sistema}$ corresponde a variação de entropia do sistema, $\Delta(\dot{m}S)_{correntes}$ é a soma de entropia fluindo através das correntes do sistema, $-\frac{\dot{Q}_0}{T_0}$ é a taxa de diminuição de entropia da

vizinhança (ambiente) quando calor é transferido para o volume de controle, $-\sum \frac{\dot{Q}_i}{T_i}$ é a soma das taxas de diminuição de entropia das fontes de calor externas ao sistema e T_i é a temperatura da fonte de calor utilizada para transferir calor para o sistema.

Como afirmado pela Segunda Lei da Termodinâmica, a entropia não se conserva, apenas em processos reversíveis, diferentemente da energia. Em todo processo real existem fontes de irreversibilidades, e o termo $\Delta\dot{S}_{irr}$ surge para quantificar o aumento de entropia do ambiente, ou mesmo do universo, devido as irreversibilidades produzidas no processo. É válido salientar que este termo não pode ser negativo, uma vez que contabiliza as irreversibilidades produzidas, e se não há produção de entropia (processo reversível), se reduz a zero.

A combinação das equações (13) e (14) fornece:

$$\frac{\Delta(U - T_0S)_{sistema}}{\Delta t} + \Delta[\dot{m}(H - T_0S)]_{correntes} - \sum \dot{Q}_i \left(1 - \frac{T_0}{T_i}\right) + \sum \dot{W}_i + T_0\Delta\dot{S}_{irr} = 0 \quad (15)$$

Uma vez que estamos lidando com processos em estado estacionário, podemos reescrever a Equação (15):

$$\Delta[\dot{m}(H - T_0S)]_{correntes} - \sum \dot{Q}_i \left(1 - \frac{T_0}{T_i}\right) + \sum \dot{W}_i + T_0\Delta\dot{S}_{irr} = 0 \quad (16)$$

Da Equação (16) surgem alguns termos importantes que merecem atenção. A combinação de entalpia e entropia fornece uma propriedade conhecida por função disponibilidade (B):

$$B = H - T_0S \quad (17)$$

De acordo com Seider *et al.* (2016), a diferença entre a disponibilidade (Equação (12)) e a função disponibilidade (Equação (17)), é que a disponibilidade é referenciada ao estado morto a T_0 e P_0 , e a uma composição para cada elemento na tabela periódica, sendo ela uma quantidade absoluta. Já a função disponibilidade pode ser referenciada a qualquer estado.

O termo $\left(1 - \frac{T_0}{T_i}\right)$ é conhecido por eficiência de Carnot. Borgnakke e Sonntag (2019) afirmam que este termo é igual ao trabalho reversível possível que pode ser extraído das

transferências de calor, sendo ele a fração da quantidade de calor que pode ser convertida em trabalho. Lizarraga *et al.* (2020) fornecem uma análise mais detalhada para este termo. Quando $T = T_0$ não existe transferência de energia, ou seja, o calor transferido não é capaz de produzir trabalho. Quando $T > T_0$, a eficiência de Carnot é positiva e é possível transferir calor em forma de trabalho para o sistema. Quanto maior o valor de T , maior a eficiência de Carnot, sendo possível transferir mais calor em forma de trabalho.

Como nenhum processo real está livre de produzir irreversibilidades, o termo $\Delta\dot{S}_{irr}$ será sempre uma quantidade positiva, significando que a entropia do sistema aumentou. Ao aparecer na forma $T_0\Delta\dot{S}_{irr}$, se torna mais importante pois é capaz de quantificar as irreversibilidades presentes em um sistema aberto, e apresenta a quantidade de trabalho que foi perdido durante o processo. Também é conhecido como Teorema de Gouy-Stodola (PAL, 2017). Nos balanços a partir de agora, este termo será o LW , do inglês *lost work*. Assim,

$$LW = T_0\Delta\dot{S}_{irr} \quad (18)$$

Nevers e Seader (1980) abordam sobre a produção de irreversibilidades responsáveis pelo aumento na parcela de trabalho perdido nos processos, e, de maneira prática mostram alguns meios comuns de surgimento de irreversibilidades termodinâmicas:

- Transferência de calor através da força motriz de temperatura finita;
- Transferência de massa através da força motriz de concentração finita;
- Conversão de energia em calor ou energia interna por atrito;
- Reações químicas ocorrendo em condições de não-equilíbrio;
- Fluxo de corrente elétrica através de uma resistência finita;
- Perda de campo magnético sem recuperação de energia.

Uma discussão do termo $\sum \dot{W}_i$ é apresentada por Seider *et al.* (2016), na qual considerando-se a análise pela Segunda Lei da Termodinâmica, quando o processo é reversível, é possível extrair o máximo de trabalho dele ($\sum \dot{W}_i = \sum \dot{W}_{max}$), ou ainda fornecer uma quantidade mínima para que o processo opere ($\sum \dot{W}_i = \sum \dot{W}_{min}$). Em ambos os casos, não há produção de irreversibilidades, logo, não existe trabalho perdido e $LW = 0$.

O trabalho mínimo de separação em uma coluna de destilação ocorre quando o processo é totalmente reversível. Para ser considerado reversível, nenhuma perda de energia deve

ocorrer, ou seja, a produção de irreversibilidades deve ser nula. Deve também ser adiabático, ou seja, sem troca de calor. Além disso, também deve ser um processo isentrópico, sem produção de entropia devido a mistura presente na coluna. Este seria um caso considerado ideal, e o único trabalho que deve ser realizado sobre o sistema seria o correspondente a variação de disponibilidade das correntes que fluem no processo. Assim, para colunas de destilação, considerando a análise descrita, a Equação (16) se torna:

$$\sum \dot{W}_{min} = -(\Delta \dot{m}B)_{correntes} \quad (19)$$

Para encontrar a variação de disponibilidade, ΔB , por convenção, a disponibilidade de saída é subtraída da disponibilidade da entrada, ou seja:

$$\Delta B = B_{entrada} - B_{saída} \quad (20)$$

Assim, a Equação (19) pode ser escrita na forma:

$$\sum \dot{W}_{min} = \sum (\dot{m}B)_{saída} - \sum (\Delta \dot{m}B)_{entrada} \quad (21)$$

Pelo balanço de disponibilidade, o trabalho perdido é encontrado seguindo a Equação (22):

$$LW = \sum_{entrada} \left[\dot{m}B + Q_i \left(1 - \frac{T_0}{T_i} \right) + W_s \right] - \sum_{saída} \left[\dot{m}B + Q_i \left(1 - \frac{T_0}{T_i} \right) + W_s \right] \quad (22)$$

onde W_s representa as outras formas de trabalho que podem ou não estar presentes no processo, como trabalho de eixo, trabalho elétrico, dentre outros.

3.5. EXERGIA, DISPONIBILIDADE OU FUNÇÃO DISPONIBILIDADE?

Na literatura, não existe um consenso acerca da utilização dos termos de disponibilidade e exergia. Apesar da não concordância em relação as propriedades serem semelhantes ou não,

as duas definições coincidem. É o máximo trabalho que pode ser obtido de um sistema, ao ser levado ao equilíbrio termodinâmico com o ambiente (estado morto). Kumar (2022) afirma que, em outras palavras, que a disponibilidade (ou exergia) representa o limite superior da quantidade de trabalho que um dispositivo pode fornecer sem violar as leis da termodinâmica e não representa a quantidade de trabalho que um dispositivo de produção de trabalho realmente fornecerá.

Para defender a utilização da exergia, alguns autores dissertam sobre algumas vantagens. Michalakakis *et al.* (2021) resumiram outros autores e apresentam três vantagens de se utilizar a exergia como medida de avaliação:

- Combina energia e materiais em um único fluxo de recursos com unidades comuns, reconhecendo as interações complexas que esses materiais exibem entre si;
- Exergia não é conservada e pode ser destruída por processos irreversíveis, indicando potencial para melhoria termodinâmica em um sistema;
- Em oposição à Primeira Lei, ajuda a quantificar a utilidade ou qualidade das entradas e saídas de recursos, que é mais representativa do seu real valor termodinâmico.

No entanto, as vantagens apresentadas por eles não tornam a exergia exclusiva, pois é possível afirmar o mesmo para a disponibilidade. Em contrapartida, algumas dificuldades exclusivas da exergia, tornam limitada a sua utilização. A principal delas é de como calcular a exergia química.

Na maioria da literatura que envolve a discussão da exergia, a exergia química é discutida sem muita ênfase, deixando lacunas no detalhamento desta propriedade e de como pode ser obtida. Com a intenção de contornar este problema, Pal (2017) apresenta um estudo de forma didática incluindo detalhes acerca da exergia química, inclusive, deduz e equaciona, possibilitando a contabilização da exergia química para algumas substâncias e misturas em fase líquida e gasosa, estando ou não na idealidade. Partindo dos compostos presentes no ambiente, o autor demonstra uma maneira de calcular a exergia química para outros, porém, as aplicações tem limitações, apenas uma parte delas pode ser encontrada pelo método apresentado por ele.

Outros pesquisadores (QIAN *et al.*, 2017; SHIEH; FAN, 1982; SONG *et al.*, 2012; STEPANOV, 1995) apresentam correlações para calcular a exergia química baseado na quantidade mássica de C, H, O, N e S no composto. A limitação aqui é mais clara, pois apenas os compostos que apresentam esses elementos em suas composições podem ter a exergia química calculada.

Michalakakis *et al.* (2021) apresentam uma tabela resumo mostrando algumas metodologias e correlações desenvolvidas na literatura para calcular a exergia química, e afirma que a dificuldade de trabalhar com esta propriedade é porque não existe um banco de dados global para fluxos de exergia, dificultando sua aplicação.

Quando o processo não envolve mudança de composição, ou seja, as composições de entrada e saída do processo permanecem as mesmas, e a exergia química pode ser desconsiderada, pois a variação delas é nula. Porém, para processos em que há a formação ou até mesmo o consumo de alguma espécie química, a exergia química não pode ser desconsiderada. Sua influência se torna relevante na avaliação termodinâmica do sistema.

Diante disso, é possível afirmar que a análise exérgica em colunas de destilação reativa se torna difícil pois, perante a formação de novos compostos devido as reações, é imprescindível a consideração da exergia química. Devido a impossibilidade de calcular seu valor para algumas substâncias, e da incerteza de cálculo para outras, surge o motivo pela qual trabalhar com a disponibilidade é mais atraente.

A disponibilidade não necessita de comparações entre as exergias padrões de modo que o desconforto em ter que calcular seu valor para cada substância torna-se praticamente inexistente, além de não ter que escolher entre inúmeras correlações com graus de incerteza indefinidos. Ademais, como ilustrado na Figura 5, a disponibilidade também não é subdividida em outras parcelas, podendo ser aplicada a qualquer processo sem qualquer prejuízo. Acerca da disponibilidade, Seider *et al.* (2016) são enfáticos ao dizer que o seu cálculo é referente aos elementos e comentam que quando há reações, a disponibilidade também depende da composição do estado morto.

A discussão se estende agora para o uso da disponibilidade ou da função disponibilidade. Como dito anteriormente, Seider *et al.* (2016) afirmam que a diferença entre a disponibilidade (Equação (12)) e a função disponibilidade (Equação (17)), é que a disponibilidade é referenciada ao estado morto a T_0 e P_0 , e a uma composição para cada elemento na tabela periódica, sendo uma quantidade absoluta. Já a função disponibilidade pode ser referenciada a qualquer estado. Eles ainda afirmam que as duas são igualmente importantes, e seu uso depende do objetivo. Se o objetivo é encontrar o máximo de trabalho que pode ser extraído de um componente que é trazido ao equilíbrio com o ambiente, deve-se usar a disponibilidade. No caso de análise da Segunda Lei da termodinâmica nos sistemas, a função disponibilidade é mais usual. Dessa maneira, a função disponibilidade (ΔB) será empregada nos cálculos de eficiência termodinâmica apresentados na seção a seguir.

3.6. EFICIÊNCIA TERMODINÂMICA

A literatura apresenta uma ampla discussão acerca dos termos que envolvem a eficiência da Segunda Lei. Segundo O'Connell (2018) existem muitas e diferentes definições para a eficiência de uma coluna de destilação, nas quais existe uma relação entre o fluxo de energia resultante no processo e a taxa mínima de energia necessária para que o processo ocorra. O autor ainda ressalta que a maioria dos autores concordam com o fato de que a destilação reversível, ou seja, a destilação ideal, pode ser encontrada tal qual as considerações feitas para a Equação (19).

Seider *et al.* (2016) através do conceito de função de disponibilidade defendem que a eficiência termodinâmica de um processo depende de seu principal objetivo e do trabalho perdido para alcançar tal objetivo. O objetivo depende do tipo de processo e do equipamento. No caso de processos químicos contínuos que envolvem reatores, separadores, trocadores de calor e dispositivos de trabalho de eixo, o principal objetivo é o aumento ou diminuição da função disponibilidade das correntes fluindo no sistema. A Tabela 4 apresenta o principal objetivo para alguns tipos de processos.

Tabela 4 - Principal objetivo para uma determinada operação ou processo

Objetivo Principal	Explicação
$-\dot{W}$	Transferência de trabalho
$-\Delta(\dot{m}B)$	Alteração na função disponibilidade das correntes que fluem através do sistema
$\left(1 - \frac{T_0}{T_i}\right) \dot{Q}_i$	Trabalho equivalente alcançado através da transferência de calor
$-\frac{\Delta[m(B - PV)]_{sistema}}{\Delta t}$	Alteração na função disponibilidade de sistemas em batelada

FONTE: Seider *et al.* (2016)

Como discutido anteriormente, e em concordância com a Tabela 4, o objetivo principal em processos de destilação é variação de função de disponibilidade nas correntes do processo. Para Seider *et al.* (2016), a eficiência de destilação pode ser calculada conforme as Equações (23) e (24):

$$\text{se } W_{min} > 0 \quad \eta = \frac{W_{min} - LW}{W_{min}} \quad (23)$$

$$\text{se } W_{min} < 0 \quad \eta = \frac{W_{min}}{W_{min} - LW} \quad (24)$$

A aplicação da Equação (24) sempre resulta em eficiência positiva igual ou inferior a 100%, pois o objetivo principal é negativo e o trabalho perdido é sempre maior ou igual a zero. Já a Equação (23), pode resultar em valores negativos em casos em que o trabalho perdido é maior que o valor absoluto da disponibilidade das correntes (SEIDER *et al.*, 2016; SOUTO, 2022; SOUTO *et al.*, 2018).

Seader *et al.* (2011) apresentam uma maneira diferente de calcular a eficiência termodinâmica a partir da função de disponibilidade. Segundo eles, a eficiência pode ser encontrada calculando a razão entre o trabalho ideal para realizar a separação e o trabalho real utilizado para obter a separação. Em termos de trabalho mínimo e trabalho perdido, pode-se afirmar que o trabalho ideal para realizar a separação é exatamente o W_{min} , como discutido anteriormente, ou ainda, a variação de função de disponibilidade entre as correntes de saída e entrada do processo. O trabalho real por sua vez, deve ser suficiente para conduzir o processo e superar as irreversibilidades produzidas para chegar ao objetivo. A contabilização das irreversibilidades é realizada por meio do trabalho perdido e o trabalho real é encontrado através da soma entre o trabalho mínimo e o trabalho que foi perdido. Assim:

$$\eta = \frac{W_{min}}{W_{min} + LW} \quad (25)$$

Assim como a Equação (23), a Equação (25) também pode apresentar resultados negativos para a eficiência para os casos em que o trabalho mínimo é negativo e o trabalho perdido é maior que o mínimo. No entanto, neste estudo, optou-se por utilizar a Equação (25) para calcular a eficiência termodinâmica, pois, apesar da possibilidade da obtenção de eficiência negativa, essa equação permite uma compreensão física adequada do sistema em análise.

3.7. INEFICIÊNCIA TERMODINÂMICA

Recentemente, Souto (2022) propôs uma formulação alternativa para avaliar os processos. Sua metodologia envolve a relação entre o trabalho perdido e o trabalho realizado sobre o sistema, fazendo uma relação do quanto se perde, a partir da quantidade necessária para promover a separação. Denominada de ineficiência termodinâmica, esse índice consegue avaliar os processos sem a inconveniência de valores negativos apresentados por algumas formas de eficiência.

A ineficiência termodinâmica aborda o quanto de trabalho é perdido a partir da energia que é inserida para a realização do trabalho. A ineficiência (ι) pode ser encontrada através da Equação (26):

$$\iota = \frac{LW}{W_{eq}} \quad (26)$$

onde W_{eq} é o trabalho equivalente e representa o trabalho real realizado sobre o sistema.

Como a variação de disponibilidade pode ser negativa ou positiva, este índice também permite avaliar a relação entre a variação da função disponibilidade e o trabalho equivalente.

Se $\Delta B > 0$:

$$\iota = 1 - \frac{\Delta B}{W_{eq}} \quad (27)$$

Se $\Delta B < 0$:

$$\iota = 1 + \frac{\Delta B}{W_{eq}} \quad (28)$$

Três situações especiais são discutidas por Souto (2022):

- Quando a variação de disponibilidade é nula, significa que o trabalho perdido é igual ao trabalho equivalente, resultando em uma ineficiência termodinâmica igual a unidade e, trata-se de uma condição que não é contemplada pelas outras formas de cálculo fornecidas na literatura;

- Quando o trabalho perdido é nulo, não há irreversibilidades no processo, ou seja, é considerado um processo ideal, e, portanto, a eficiência é de 100%;
- Quando o trabalho equivalente é nulo, se refere a uma situação impossível, pois todo processo real produz irreversibilidades e precisa de inserção de trabalho para que o processo seja realizado.

No estudo de Souto (2022), é demonstrado que existem situações em que é possível encontrar ineficiências superiores a 100%. Estes casos ocorrem quando o trabalho perdido é maior que o trabalho equivalente do processo. Isso indica que o gasto de energia está sendo superior aquele que seria necessário, inclusive para superar as perdas do processo. Em outras palavras, parte dessa energia está deixando de ser utilizada em outra parte do processo. Dos casos explorados, nenhum apresentou valores negativos de ineficiência.

3.8. CONSUMO ESPECÍFICO DE ENERGIA (SEC)

O consumo específico de energia (SEC, do inglês *Specific Energy Consumption*) é um importante parâmetro utilizado na indústria química para avaliar a eficiência energética de vários processos. Ao monitorar os valores da SEC ao longo do tempo e otimizar os processos para reduzir o consumo de energia, as empresas podem melhorar sua lucratividade, sustentabilidade e competitividade.

Geralmente, SEC é calculada a partir da razão entre a energia fornecida ao processo e a quantidade de produto produzida, conforme mostra a Equação (29) (LAWRENCE *et al.*, 2019):

$$SEC = \frac{\text{Quantidade de energia fornecida}}{\text{Quantidade formada do produto principal}} \quad (29)$$

Para colunas de destilação, a quantidade de energia fornecida é medida pela quantidade de calor fornecido aos reboilers (Q_R). Para este trabalho a equação se torna:

$$SEC = \frac{\sum Q_R}{F_{BuAc}} \quad (30)$$

Como a SEC é calculada para o processo, deve-se realizar a soma da quantidade de calor fornecido aos reatores. A quantidade formada de produto principal é dada pela quantidade formada de acetato de butila (F_{BuAc}).

3.9. CUSTO ANUAL TOTAL (TAC)

Nesse estudo, a performance econômica do processo de produção de butila foi baseada no cálculo do Custo Anual Total (TAC, do inglês *Total Annual Cost*). A TAC é um importante parâmetro usado na indústria de processos químicos para avaliar a viabilidade econômica de processos. A TAC representa o custo total de operação de um processo ao longo de um ano, incluindo todas as despesas de capital e operacional, e é normalmente utilizado para comparar diferentes alternativas de processo.

O custo capital do sistema envolve o preço de compra dos equipamentos e as despesas associadas a ela como entrega e instalação, por exemplo. Este representa o investimento inicial e é importante de ser considerado nos estudos de planejamento de instalação de um processo.

A TAC não se limita apenas ao custo capital, outras despesas devem ser consideradas para um estudo completo do processo, como as despesas com o pessoal, matéria-prima, custos de operação, manutenção, atualização de sistemas e todos os custos relacionados a vida útil do sistema. A maioria delas está incluída no chamado custo operacional.

No Anexo 1 são mostradas quais correlações são utilizadas no desenvolvimento deste trabalho. Nas correlações estão implícitas estimativas para os valores dos custos mencionados nos parágrafos anteriores.

Definidos o custo capital e o operacional, a TAC pode ser encontrada de acordo com a Equação (31), relacionando esses custos com o período de retorno (*payback*), que indica o tempo necessário para recuperar o investimento inicial do projeto

$$TAC = \text{custo operacional} + \frac{\text{custo capital}}{\text{período de retorno (payback)}} \quad (31)$$

MODELAGEM E SIMULAÇÃO

Nesta seção são apresentados os fluxogramas de processo (PFD, do inglês *Process Flow Diagram*) estudados, baseados no trabalho de Li *et al.* (2020). O primeiro fluxograma (Figura 11) é constituído de 3 colunas de destilação, nomeadas de acordo com suas funções: uma de pré-separação (PSC), a coluna de destilação reativa (RDC) e a coluna de recuperação de metanol (MC). No segundo fluxograma (Figura 12) há uma modificação em relação ao anterior, e é constituído apenas pelas colunas PSC e RDC.

No processo, alimentação inicial consiste em uma corrente mista de acetato de metila e metanol de composição molar 0,156 e 0,844, respectivamente. Esta corrente é o efluente de um dos processos de produção do álcool polivinílico (PVA), onde eles são gerados em grande quantidade como subprodutos. Estima-se que para 1 tonelada de PVA, são geradas 1,68 toneladas de acetato de metila. (CUI *et al.*, 2011; LI *et al.*, 2020; WANG; HUANG; YU, 2011). De aplicação industrial limitada, Xu *et al.* (2009) afirma que a maneira mais atrativa de sua utilização é convertê-lo em metanol e acetato de butila. Butanol puro é alimentado na sequência.

Devido a alimentação mista, a coluna de pré-separação foi projetada de modo a recuperar a maior quantidade de metanol possível para que a corrente de destilado que alimenta a coluna reativa entre com maior grau de pureza de acetato de metila. Na coluna reativa o objetivo é a obtenção de acetato de butila. O acetato de metila não reagido e o metanol são os produtos da corrente de destilado e servem como alimentação para a coluna de recuperação de metanol, que recicla o acetato de metila para a coluna reativa e como produto de fundo fornece metanol.

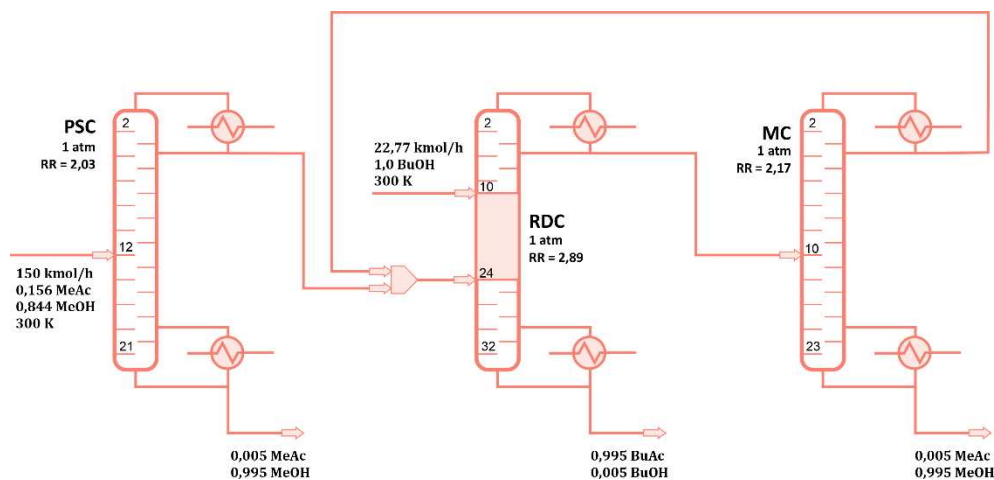
O software utilizado para as simulações é o Aspen Plus™. Este software permite ao usuário construir modelos de processos e então simulá-los usando cálculos dos mais simples aos de alto nível de complexidade. Seu amplo banco de dados de espécies químicas, modelos termodinâmicos, equações e inúmeras ferramentas, além de uma boa interface visual e intuitiva, o permite ser hoje o simulador de processos mais completo do mercado.

As colunas de destilação são simuladas a partir do bloco *RadFrac*TM, disponível no Aspen PlusTM. Este bloco é um modelo rigoroso para simulação de todos os tipos de operações de fracionamento líquido-vapor em múltiplos estágios. É adequado para sistema multifásicos, sendo capaz de manusear sólidos em seus pratos. Além disso, é capaz de realizar simulações em que duas fases líquidas e reações químicas ocorrem simultaneamente a partir de cinéticas diferentes, que são utilizadas neste trabalho.

Para os dois fluxogramas é requerido uma pureza molar de 99,5% de acetato de butila, como produto principal e 99,5% de metanol como subproduto. Para alcançar as especificações de produto, foi utilizada a função *Design Specs/Vary* do Aspen PlusTM. A pureza de metanol na base da PSC foi obtida variando a vazão molar do destilado (D_1) e a razão de refluxo (RR_{PSC}). Na RDC, variando a vazão de alimentação do butanol (F_{BUOH}) e a vazão de fundo (B_2). E na MC foi variada a razão de refluxo (RR_{MC}) e a vazão de destilado (D_3).

As especificações dos parâmetros de processo para o PFD 1 são descritas na Tabela 5 e o fluxograma é exibido através da Figura 11.

Figura 11 - PFD 1 – 3 colunas (PSC, RDC e MC)



FONTE: Adaptado de Li *et al.* (2020)

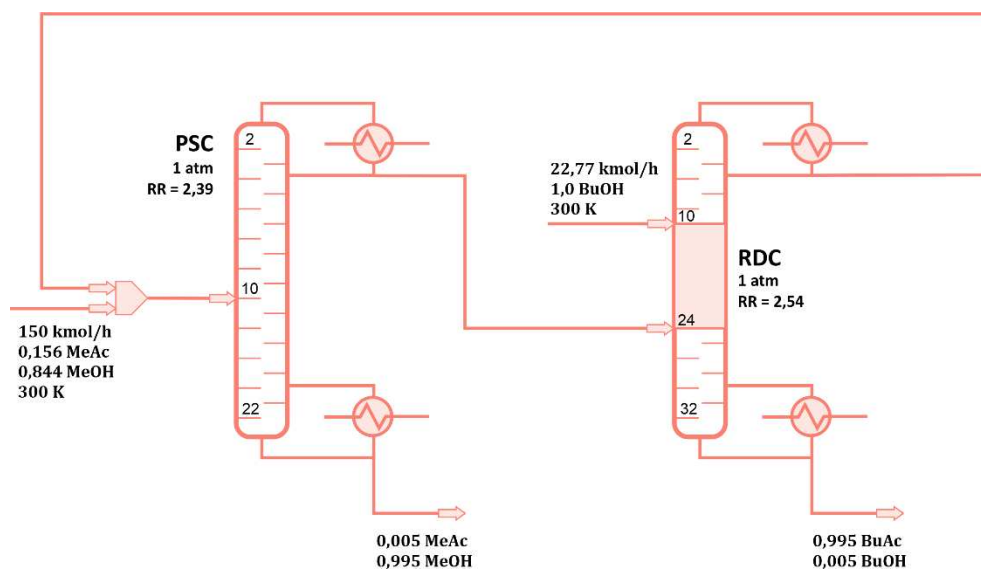
Tabela 5 - Condições operacionais para implementação do PFD 1

Parâmetros	PSC	RDC	MC
Número de estágios	22	33	24
Pressão (atm)	1	1	1
Estágio(s) de alimentação	12	10 (F_{BUOH})	10

			24 (saída do mix)
Temperatura da alimentação (K)	300	300 (F_{BUOH})	–
Razão de refluxo	2,03	2,89	2,17

As configurações do PFD 2 são mostradas na Tabela 6 e o fluxograma do processo é mostrado pela Figura 12.

Figura 12 - PFD 2 – 2 colunas (PSC e RDC)



FONTE: Adaptado de Li *et al.* (2020)

Tabela 6 - Condições operacionais para implementação do PFD 2

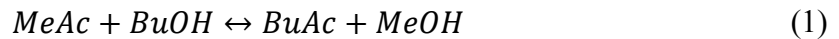
Parâmetros	PSC	RDC
Número de estágios	23	33
Pressão (atm)	1	1
Estágio(s) de alimentação	10	10 (F_{BUOH}) 24 (D_{PSC})
Temperatura da alimentação (K)	300	300 (F_{BUOH})
Razão de refluxo	2,39	2,54

Além da diferença entre a quantidade de coluna entre os fluxogramas, a coluna PSC do PFD 2 possui um estágio a mais na zona de *stripping*. Em ambos os fluxogramas as alimentações da RDC ficam nas extremidades da zona reativa, além disso as alimentações são idênticas, com a mesma temperatura, composição e fluxo molar. As razões de refluxo são ajustadas para manter as especificações desejadas.

A seção 5, referente aos resultados, mostra com mais detalhes as propriedades das correntes intermediárias, como composições e temperaturas, além de discuti-las apropriadamente.

4.1. CINÉTICA QUÍMICA, MODELO TERMODINÂMICO

Como apresentado na seção 1.2, a produção do acetato de butila (*BuAc*) é realizada a partir do processo de transesterificação do acetato de metila (*MeAc*) com o n-butanol (*BuOH*). A reação de equilíbrio é representada por:



A cinética e equilíbrio químico desta reação foi estudada Jiménez *et al.* (2002, 2002a) objetivando a análise da possibilidade de o processo ocorrer em uma coluna de destilação extrativa-reativa. Esta tem sido a cinética adotada por vários estudos ao longo dos anos. O modelo desenvolvido é um modelo pseudo-homogêneo de segunda ordem baseada na equação de Arrhenius e os experimentos foram conduzidos com o catalisador Amberlyst-15, uma resina sulfônica de alta capacidade de troca iônica. Li *et al.* (2020) afirmam que para manter a estabilidade do catalisador é necessário que as temperaturas estejam abaixo de 393,15 K. A cinética é mostrada abaixo pela Equação (32) e os parâmetros cinéticos pela Tabela 7.

$$r = kC_{MeAc}C_{BuOH} - k'C_{BuAc}C_{MeOH} \quad (32)$$

O modelo termodinâmico deve prever bem os dados do equilíbrio líquido vapor. Por causa da sua grande acurácia em concordar com os dados reais, o modelo NRTL (*non-random two-liquid*) foi escolhido para a fase líquida. Esse modelo captura de forma efetiva a não idealidade da solução devido às interações físicas entre os pares de compostos, e as associações químicas com dois parâmetros de interação binária. Ele é empregado para representar o

equilíbrio das espécies em ambas as fases. Quando combinado com as relações de balanço de massa, fornece um meio de calcular as sensibilidades das medições desses parâmetros (DUARTE *et al.*, 2019; HAO; CHEN, 2021). Como a pressão trabalhada é baixa, os componentes na fase vapor tem comportamento ideal, por isso, a fase vapor é considerada ideal nas simulações.

Tabela 7 - Parâmetros cinéticos para a reação direta e reversa

	$k_0 \left(\frac{L}{mol \cdot min \cdot g_{cat}} \right)$	$E_A \left(\frac{J}{mol} \right)$
Reação direta (k)	$2,018 \times 10^8$	71960
Reação reversa (k')	$2,839 \times 10^8$	72670

Para o sistema reativo, Wang *et al.* (2008) propuseram que para cada prato da zona reativa fosse estabelecido um *holdup* líquido de 200 litros e uma massa de 500 gramas de catalisador.

No Aspen Plus™ as reações são configuradas como *REAC-DIST*, que é um bloco específico de tipos de reação, estequiometria e outros parâmetros a serem utilizados especificamente em conjunto com o bloco *RadFrac*™. As constantes cinéticas devem estar de acordo com as unidades permitidas pelo software, dessa maneira, elas foram inseridas como mostra a Tabela 8.

Tabela 8 - Constantes cinéticas em unidades aceitas pelo software Aspen Plus™

	$k_0 \left(\frac{m^3}{s \cdot kmol} \right)$
Reação direta (k)	$1,6817 \times 10^9$
Reação reversa (k')	$2,36583 \times 10^9$

4.2. AVALIAÇÃO TERMODINÂMICA

Os cálculos para avaliação da eficiência termodinâmica foram realizados com o auxílio da ferramenta do Aspen Plus™ *Aspen Simulation Workbook*. Esta ferramenta funciona como um suplemento dentro do *software* Microsoft Excel onde um link em tempo real com o Aspen

Plus™ permite a simulação de cenários distintos, além de fornecer uma menor complexidade para a implementação de equações que não são fornecidas internamente no software de simulação.

Como a eficiência termodinâmica depende das temperaturas das fontes que fornecem calor para o sistema, mais precisamente através dos trocadores de calor presentes nas colunas, duas utilidades foram adotadas: água de resfriamento (*CW*, *cooling water*, 25°C e 1 bar) no condensador e vapor de baixa pressão (*LPS*, *low pressure steam*, 160°C e 5 bar) no reboiler. Essas utilidades são aplicadas para todas as colunas do processo e em todas as simulações.

De acordo com a discussão apresentada nas seções de Eficiência Termodinâmica (seção 3.6), Ineficiência Termodinâmica (seção 3.7) e Consumo Específico de Energia (seção 3.8), o equacionamento utilizado para calcular o valor dessas propriedades para elaboração e discussão das propostas deste trabalho são sumarizados na Tabela 9.

Tabela 9 - Equacionamento utilizado para cálculo das propriedades

Propriedade	Cálculo	Equação
Eficiência Termodinâmica (η)	$\eta = \frac{W_{min}}{W_{min} + LW}$	(25)
Ineficiência Termodinâmica (ι)	$\iota = \frac{LW}{W_{eq}}$	(26)
SEC	$SEC = \frac{\sum Q_R}{F_{BuAc}}$	(30)

A utilização da função de disponibilidade como base para o cálculo das propriedades da Tabela 9 é fundamentada no fato de que ela é uma quantidade absoluta, conforme mostra Seider *et al.* (2016). Isso elimina a necessidade de referências específicas, que é uma limitação da exergia, permitindo o uso de qualquer ambiente como referência. Além disso, a disponibilidade também supera a dificuldade associada ao cálculo da parcela química presente na exergia.

4.3. AVALIAÇÃO ECONÔMICA

A análise econômica, baseada no TAC foi realizada para todos os processos. O Anexo 1 expõe os parâmetros utilizados para o cálculo de acordo com Shen *et al.* (2020). Os preços das utilidades (água de resfriamento e vapor de baixa pressão) foram retirados de Turton *et al.*

(2018). Os diâmetros das colunas foram determinados usando a função *tray sizing* do Aspen Plus™. Os coeficientes de troca térmica para condensadores e reboilers foram $0,852 \text{ kW K}^{-1} \text{ m}^{-2}$ e $0,568 \text{ kW K}^{-1} \text{ m}^{-2}$, respectivamente. A TAC foi calculada para um período de retorno (*payback*) de 3 anos, e a operação anual foi configurada para 8766 horas.

Neste trabalho, o custo operacional inclui o custo com as duas utilidades, vapor de baixa pressão e água de resfriamento, e com o catalisador. O custo capital inclui as colunas de destilação (vasos e pratos) e os trocadores de calor presentes, condensadores e *reboilers*.

No Aspen Plus, a função *Calculator* permite que os usuários definam equações complexas que podem ser usadas para manipular os dados do processo. Uma das principais vantagens é sua capacidade de automatizar cálculos repetitivos e executar tarefas complexas de manipulação de dados em uma única etapa. Isto pode ser feito através de linguagem *Fortran*, ou ainda via planilha em Excel. Para o cálculo da TAC, utilizou-se o bloco *Calculator* com programação em linguagem *Fortran*.

Como as correlações são especificadas para valores em um determinado ano, o custo final precisa ser atualizado. Dessa forma, o índice utilizado foi o Marshall & Swift, de acordo com a Equação (33) (MIGNARD, 2014).

$$C_n = \left(\frac{I_n}{I_m} \right) \times C_m \quad (33)$$

onde C representa o custo, I o índice de correção, e os subscritos n e m representam o ano atual e o ano de referência, respectivamente. O anexo trás detalhes acerca desses valores.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

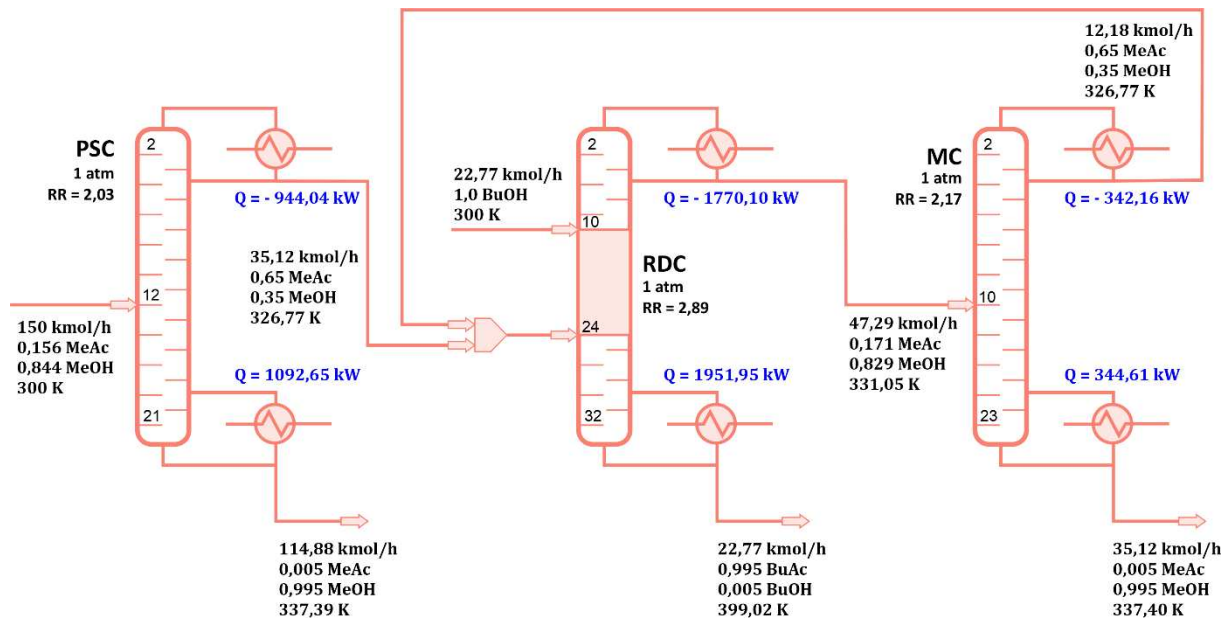
Nas seções 5.1 e 5.2 encontram-se os resultados obtidos com a simulação de cada fluxograma, assim como a discussão, com destaque para a eficiência termodinâmica (Equação (25)) e ineficiência termodinâmica (Equação (26)). Nestas seções, também são analisados o trabalho perdido e o trabalho mínimo, além da avaliação econômica.

Em seguida, em subseções específicas (5.1.3 e 5.2.3), com o objetivo de avaliar a eficiência termodinâmica quando há mudanças na quantidade de estágios na zona reativa das colunas de destilação reativa, são realizadas algumas simulações adicionais para cada fluxograma e seus resultados são discutidos.

5.1. PFD 1 – 3 COLUNAS (PSC + RDC + MC)

A Figura 13 apresenta os resultados da simulação do processo para cargas térmicas, fluxos molares e composições, conforme especificações estabelecidas na seção 4, destinada a modelagem e simulação.

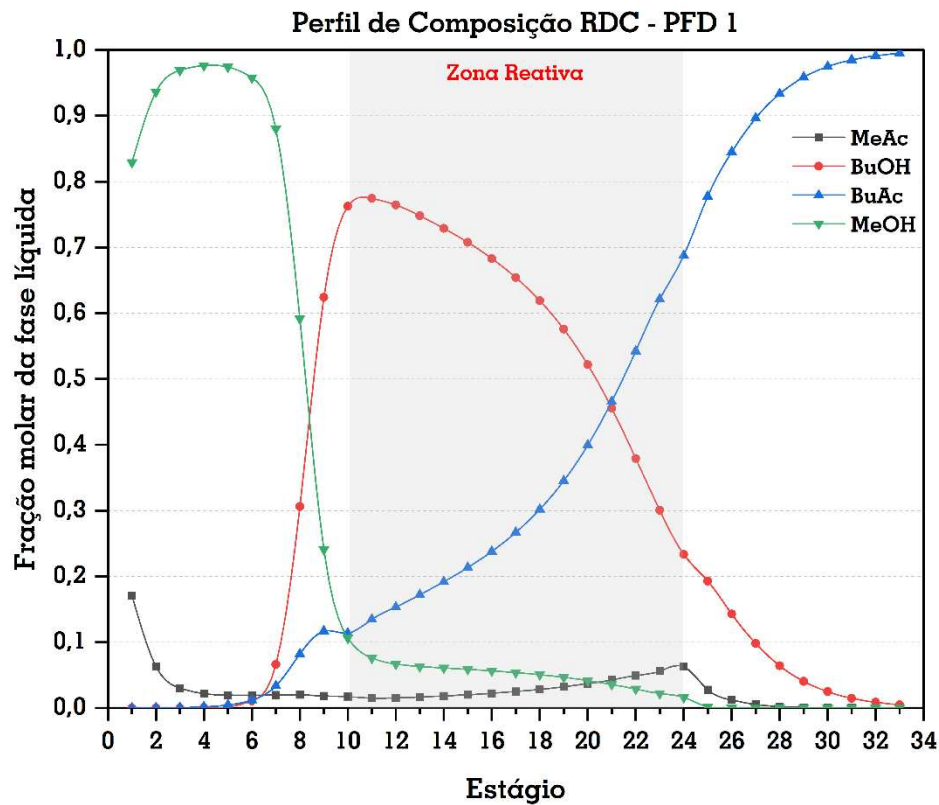
Figura 13 - Resultados obtidos para o PFD 1



A alimentação da RDC consiste em uma combinação das correntes de destilado provenientes da PSC e MC. Essas correntes possuem a mesma composição e temperatura, resultando em uma corrente com características semelhantes. Formado por acetato de metila e metanol, a composição de saída dessas colunas se aproxima do azeótropo, estando na temperatura prevista do azeótropo, conforme mostram a Tabela 1 e Figura 1. Uma vez que um dos objetivos da coluna reativa é separar o azeótropo sem a necessidade de adicionar um solvente, o azeótropo presente na alimentação será efetivamente desfeito devido ao processo reativo presente na coluna.

A Figura 14 expõe o perfil de composição da fase líquida na coluna RDC. O topo da coluna é rico em metanol, enquanto o fundo é rico em acetato de butila. A concentração de acetato de metila na coluna é baixa e tem pequenas mudanças ao longo da coluna, a mais significativa delas em torno do estágio 24, onde ela é alimentada. A concentração de butanol diminui de forma acentuada a partir do estágio 11, logo abaixo do estágio onde ele é alimentado (estágio 10). Como os estágios de 10 a 24 compõem a zona reativa, justifica essa diminuição. Apesar da diminuição, a concentração de butanol supera as das demais substâncias, de modo que a reação direta é facilitada, produzindo mais acetato de butila, que é o principal objetivo deste processo.

Figura 14 - Perfil de composição da fase líquida na coluna RDC



A Figura 15 expõe o perfil de composição da fase vapor na coluna reativa. Assim como na fase líquida, o topo é rico em metanol e o fundo rico em acetato de butila. Apesar de não participar da reação nessa fase, a concentração de butanol é mais elevada na zona reativa. Uma análise conjunta da Figura 15 com a Figura 16, que expõe o perfil de temperatura da RDC, revela que o aumento na concentração de acetato de metila na fase vapor é devido a temperatura de operação nos pratos da coluna serem maiores do que o seu ponto de ebulição ($330,25\text{ K}$), fazendo com que praticamente todo o acetato de metila esteja em fase gasosa. A mesma conclusão pode ser obtida para o metanol, que apresenta ponto de ebulição igual a $337,85\text{ K}$. Além disso, é possível notar que a temperatura máxima na zona reativa, que é em torno de 385 K , não oferece prejuízos relativos ao catalisador. Conforme discutido na seção 4.1, a temperatura máxima que o catalisador suporta antes de degradar, é $393,15\text{ K}$.

Figura 15 - Perfil de composição da fase vapor na coluna RDC

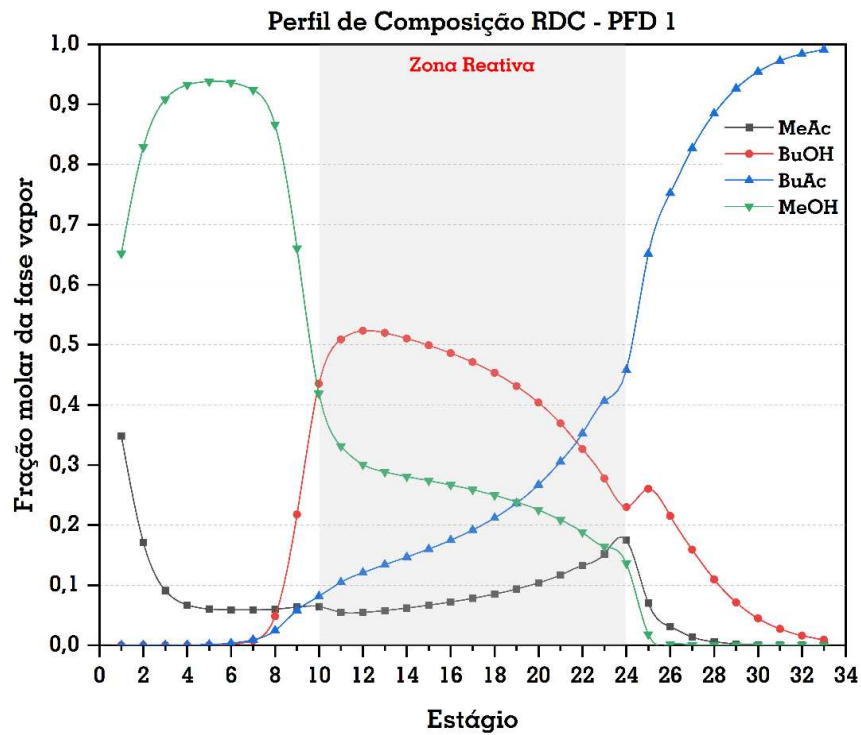


Figura 16 - Perfil de Temperatura da RDC

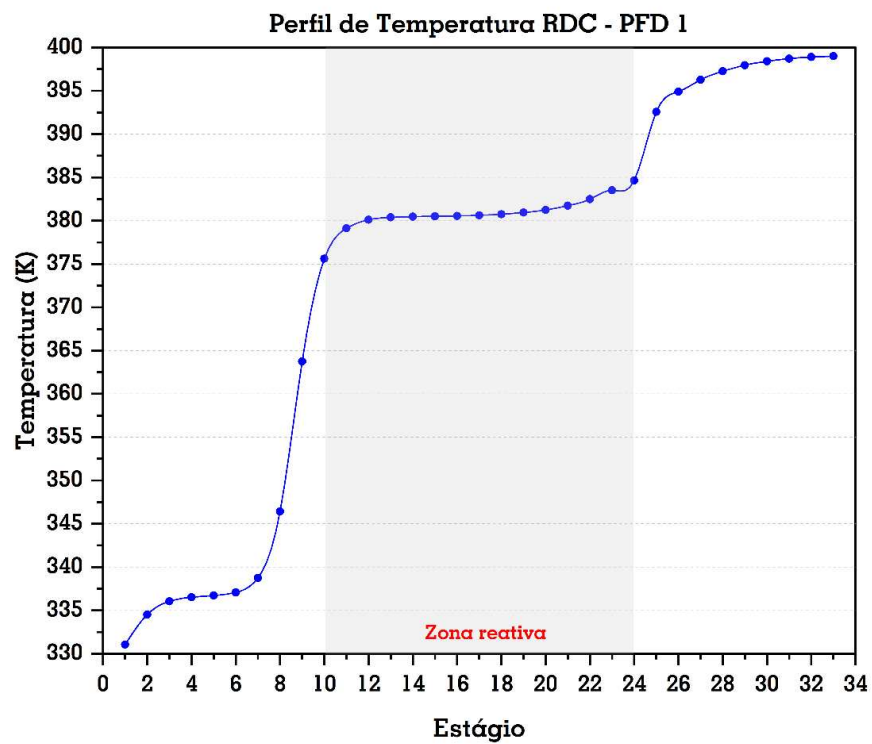
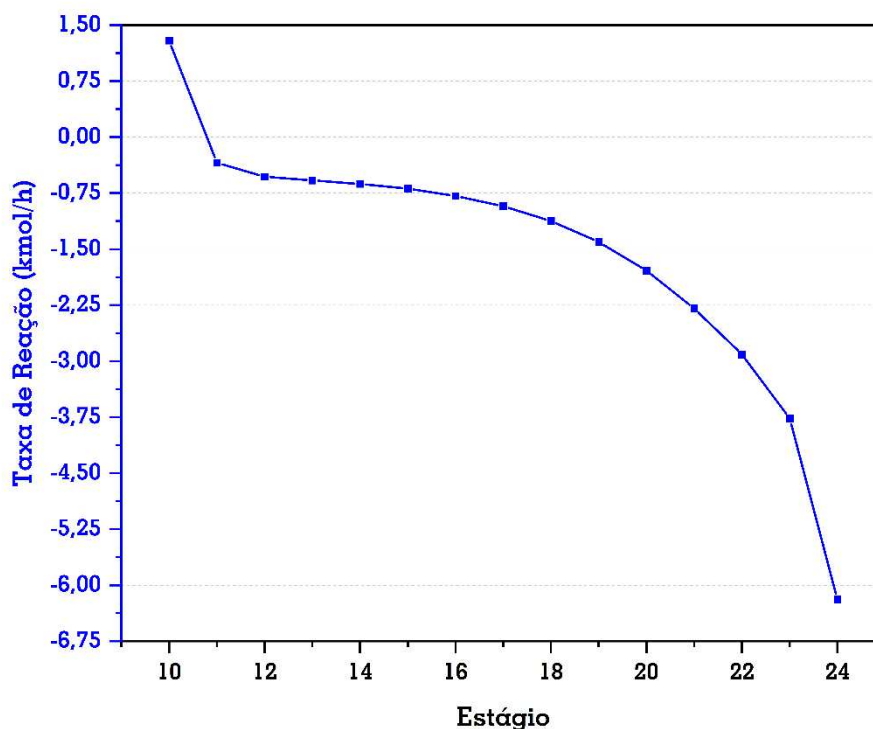


Figura 17 - Taxa de reação na zona reativa da RDC do PFD 1



A taxa de reação, mostrada na Figura 17, foi obtida em relação ao butanol. Sua análise revela que no estágio 10, onde seu valor é positivo, o butanol está sendo produzido, ou seja, a reação indireta está ocorrendo numa taxa maior do que a da direta, fazendo com que ao invés de seu consumo, haja a produção. A Figura 17 mostra ainda que a taxa de reação vai aumentando ao longo da zona reativa, ou seja, o butanol vai sendo consumido numa taxa maior. O perfil de temperatura na Figura 16 mostra que nesses estágios a temperatura também vai aumentando.

A análise da constante de equilíbrio desempenha um papel importante permitindo a previsão da direção da reação, se em direção aos reagentes ou produtos, e a manipulação do equilíbrio ao ajustar as concentrações e condições reacionais em favorcimento a formação dos produtos desejados. A constante de equilíbrio pode ser calculada através de parâmetros cinéticos, pela relação entre as constantes de velocidade direta e inversa da reação (Equação (34)), e também por parâmetros termodinâmicos, usando a energia de Gibbs (Equação (35)) ou ainda pelo produtório entre as fugacidades das substâncias envolvidas na reação (Equação (36)):

$$K_{EQ} = \frac{k}{k'} \quad (34)$$

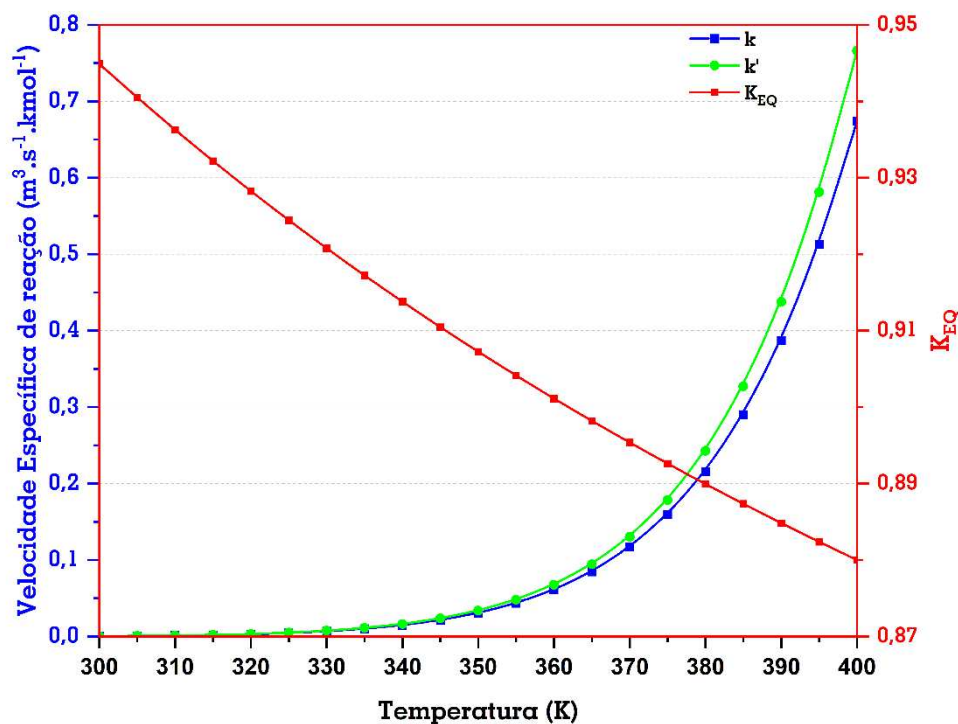
$$K_{EQ} = \exp\left(-\frac{\Delta G_R^0}{RT}\right) \quad (35)$$

$$K_{EQ} = \prod \left(\frac{\hat{f}_i}{f_i^0}\right)^{v_i} \quad (36)$$

onde K_{EQ} é a constante de equilíbrio, k é constante de velocidade da reação direta, k' é a constante de velocidade da reação indireta, ΔG_R^0 é a energia de Gibbs padrão para a reação, R é a constante universal dos gases, f_i^0 é a fugacidade da substância i no estado padrão, \hat{f}_i é a fugacidade da substância i e v_i é o coeficiente estequiométrico da substância i na reação.

A Figura 18 mostra que a constante de equilíbrio químico decresce levemente com o aumento da temperatura, mas permanece próximo da unidade. A partir de 340 K a reação indireta (k') passar a acontecer um pouco mais rápido que a direta (k), apesar disso, a reação direta ainda é favorecida devido a constante remoção de metanol e acetato de butila da zona reativa.

Figura 18 - Estudo cinético



5.1.1. Avaliação Termodinâmica

Ao realizar uma análise termodinâmica, a Tabela 10 mostra os resultados de eficiência e ineficiência termodinâmica para o PFD 1, além do trabalho mínimo e do trabalho perdido. Como esperado, e há muito afirmado na literatura, as eficiências termodinâmicas para colunas de destilação são baixas, destacando-se a grande quantidade de trabalho perdido na coluna de destilação reativa.

Os resultados da análise de ineficiência termodinâmica demonstram que as colunas são altamente ineficientes. É necessário enfatizar que a combinação das eficiências e ineficiências termodinâmicas, neste estudo, totaliza 100%. Embora pareça uma conclusão clara, nas análises termodinâmicas, quando o trabalho mínimo é negativo, a soma entre eficiência e ineficiência ultrapassa o valor de 100%, conforme explica Souto (2022). Isso acontece porque o trabalho útil da variação de função de disponibilidade das correntes é perdido, assim como o trabalho realizado sobre o sistema a partir do reboiler.

Tabela 10 - Resultados de eficiência e ineficiência para o PFD 1

	$W_{min} (kW)$	$LW (kW)$	η (%)	ι (%)
PSC	34,43	306,12	10,11	89,89
RDC	26,51	581,85	4,36	95,64
MC	6,83	100,57	6,36	93,64
GLOBAL	67,77	988,53	6,42	93,58

A análise do trabalho mínimo e trabalho perdido é importante, porque além de serem responsáveis pela avaliação via eficiência, eles permitem a identificação das fontes de irreversibilidades e a quantificação das perdas de energia, que podem ter impactos significativos, principalmente econômico. A análise também permite, para alguns sistemas, saber se é possível implementar alguma melhoria.

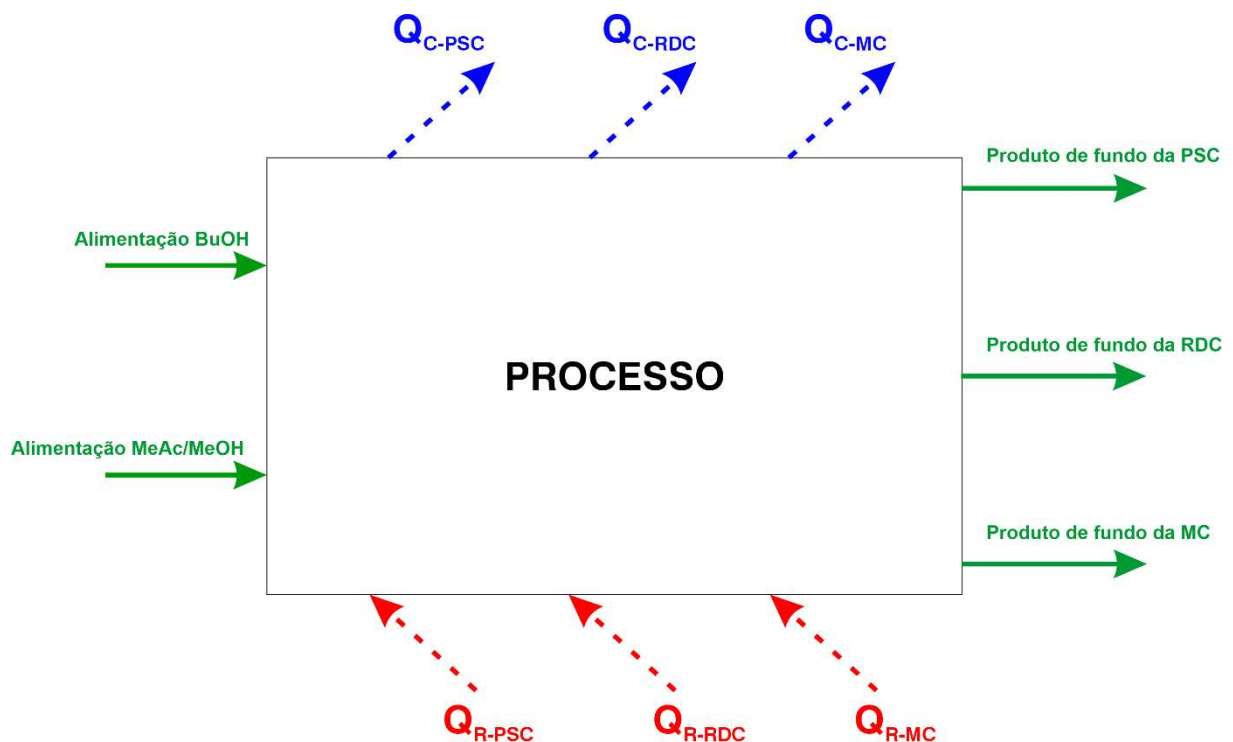
Ao observar a Tabela 10, pode-se perceber que a quantidade de trabalho perdido nas colunas de destilação supera a quantidade mínima necessária para que o processo seja realizado. Isto se dá devido as colunas de destilação dependerem muito da quantidade de calor que é acrescida ou removida nelas para que o processo seja possível, e a Segunda Lei da Termodinâmica prova que não é possível converter todo o calor em trabalho útil.

No cálculo da eficiência de Carnot, as temperaturas consideradas são as das utilidades usadas nos trocadores de calor. Conforme explicado anteriormente, duas utilidades são consideradas: água de resfriamento no condensador com temperatura igual a $298,15\text{ K}$ e vapor de baixa pressão no reboiler com temperatura de $433,15\text{ K}$.

Ao analisar o termo correspondente a eficiência de Carnot, explicado na seção 3.4, é possível descobrir qual a influência no trabalho perdido total. Para os reboilers, a temperatura da fonte de calor, ou seja, da utilidade utilizada (LPS) é de $433,15\text{ K}$, o que resulta em uma eficiência de Carnot $\left(1 - \frac{T_0}{T}\right)$ em torno de $31,17\%$, ou seja, cerca de $68,83\%$ do calor adicionado no reboiler não pode ser convertido em trabalho útil. Para os condensadores, como a temperatura da água de resfriamento é igual a temperatura de referência, a eficiência de Carnot resulta em 1, e não há influência do condensador no trabalho perdido das colunas de destilação.

Observando-se os valores de trabalho perdido mostrados na Tabela 10, nota-se que o trabalho perdido global é dado pela soma do valor para cada coluna individualmente. Isso acontece porque ao calcular o trabalho perdido total, as únicas correntes que são levadas em consideração são as correntes de fluxo global (entradas e saídas) e o trabalho perdido calculado para os condensadores e reboilers presentes no processo. Os fluxos intermediários (que saem de um equipamento e entram em outro) são cancelados ao se fazer a soma global. A visualização do processo como uma caixa preta (Figura 19) permite uma melhor compreensão.

Figura 19 - PFD 1 representado em um único bloco



Nas colunas de maneira individual, o processo é realizado de maneira semelhante. São consideradas as entradas (alimentações), as saídas (produto de fundo e destilado), e o condensador e reboiler em cada uma delas.

O consumo específico, importante parâmetro para avaliar a eficiência energética do sistema segundo a Primeira Lei da Termodinâmica, também foi avaliado, e apresentou o valor de $149,63 \text{ kW/kmol}$.

5.1.2. Avaliação Econômica

A Tabela 11 apresenta os valores obtidos através do cálculo do custo anual total para o fluxograma 1. Os cálculos foram realizados de acordo com a Equação (31) e os parâmetros presentes no anexo.

Tabela 11 - Custo Anual Total para o PFD 1

	PSC	RDC	MC
Custo Capital – Pratos e vaso	342.348,26	839.030,11	200.821,92
Custo Capital – Condensador	237.994,29	327.102,17	123.047,30
Custo Capital – Reboiler	155.380,37	442.976,02	73.394,98
Custo Capital Total (\$)		2.742.095,41	
Custo Operacional - Água de Resfriamento	120.444,27	225.836,44	43.654,14
Custo Operacional – Vapor de Baixa Pressão	417.899,29	746.550,60	131.800,54
Custo Operacional - Catalisador	–	378,00	–
Custo Operacional Total (\$/ano)		1.686.563,28	
TAC (\$/ano)		2.600.595,09	

5.1.3. Avaliação da variação do número de estágios da seção reativa

Para avaliar o efeito da quantidade de estágios reativos sobre a eficiência termodinâmica, foi realizada uma variação de $\pm 25\%$ na quantidade de estágios da zona reativa, mantendo inalterada a quantidade inicial de estágios nas colunas reativas dos dois fluxogramas apresentados. As alimentações de butanol e da mistura metanol/acetato de metila permaneceram nas extremidades da zona reativa, na parte superior o butanol, e na parte inferior a mistura.

Devido a quantidade de estágios na coluna permanecer a mesma, um aumento de estágios reativos significa uma redução ou da zona de retificação ou de stripping. O aumento de apenas um estágio pode ser feito em duas posições, diminuindo a retificação ou o stripping. Para o aumento de mais estágios, as possibilidades aumentam. A mesma lógica funciona para quando houver um decréscimo da zona reativa. Para tornar fácil a identificação e cobrir todas as possibilidades possíveis, um sistema é sugerido e indicado na Tabela 12. As configurações das colunas de destilação reativa dos dois fluxogramas são as mesmas, por essa razão, a Tabela 12 é utilizada para os dois PFDs.

Nas colunas RDC, a zona reativa localiza-se nos estágios 10 a 24, totalizando 15 estágios. Este é o caso base, e na Tabela 12, refere-se à simulação de número 1. Com a variação de $\pm 25\%$, a nova zona reativa deverá ter entre 11 e 19 estágios. As combinações resultam em um total de 29 simulações para cada fluxograma. Os estágios de alimentação coincidem com o início e o final de cada zona reativa.

A coluna “modificações” na Tabela 12 indica em qual zona da coluna (retificação ou stripping) as modificações foram feitas para atender aos requisitos da simulação. Os resultados de cada modificação são apresentados em gráficos para uma melhor análise. As informações são sumarizadas e incluem eficiências termodinâmicas e consumo específico de energia.

Tabela 12 - Planejamento das simulações acerca da variação da zona reativa

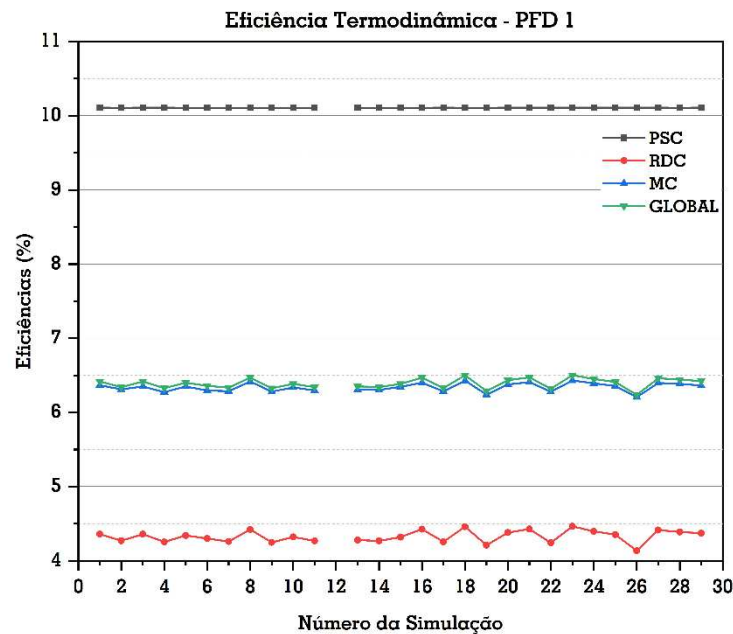
Número da simulação	Quantidade de estágios reativos	Modificação		Estágio inicial	Estágio final
		Retificação	Stripping		
1	15	-	-	10	24
2	16	1	0	9	24
3	16	0	1	10	25
4	17	2	0	8	24

5	17	0	2	10	26
6	17	1	1	9	25
7	18	3	0	7	24
8	18	0	3	10	27
9	18	2	1	8	25
10	18	1	2	9	26
11	19	4	0	6	24
12	19	0	4	10	28
13	19	3	1	7	25
14	19	2	2	8	26
15	19	1	3	9	27
16	14	1	0	11	24
17	14	0	1	10	23
18	13	2	0	12	24
19	13	0	2	10	22
20	13	1	1	11	23
21	12	3	0	13	24
22	12	0	3	10	21
23	12	2	1	12	23
24	12	1	2	11	22
25	11	4	0	14	24
26	11	0	4	10	20
27	11	3	1	13	23
28	11	2	2	12	22
29	11	1	3	11	21

Para alcançar as especificações de produto, em todas as simulações, foi utilizada a função *Design Specs/Vary* do Aspen Plus™. As variáveis manipuladas foram as mesmas das simulações em caso base, conforme explicado no início deste capítulo.

A Figura 20 apresenta o comportamento da eficiência termodinâmica obtida para o PFD 1. O gráfico apresenta uma descontinuidade na simulação 12 porque não houve convergência para a configuração proposta para esta simulação.

Figura 20 - Efeito das modificações na eficiência termodinâmica das colunas do PFD 1



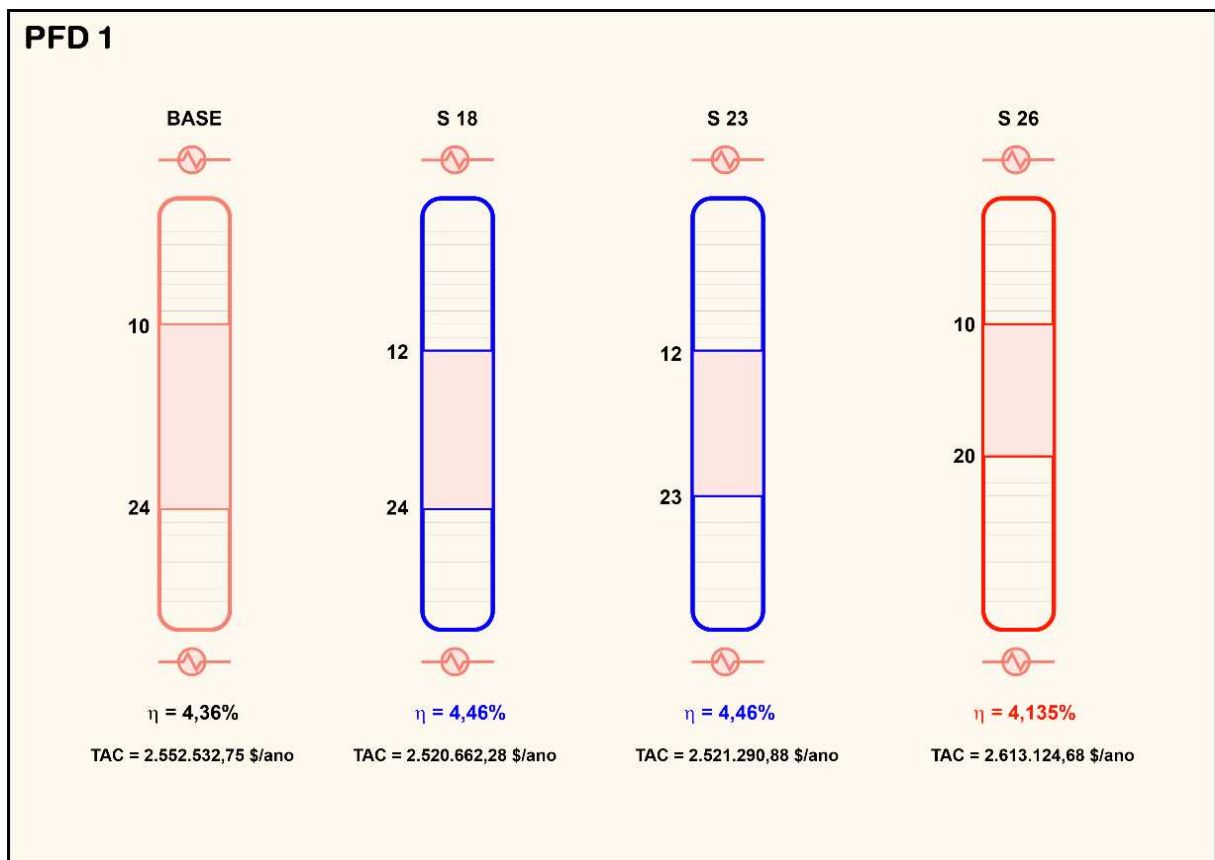
As eficiências, como esperado para colunas de destilação, apresentaram-se baixas. Para o PFD 1, percebe-se que não há variação na eficiência da coluna PSC. Esse resultado é decorrente do fato de que as variações efetuadas na RDC ou MC não afetam nenhum parâmetro na coluna PSC, conforme mostra o fluxograma na Figura 13. Diferentemente, as colunas RDC e MC estão em constante comunicação, pois o destilado da RDC alimenta a MC e o destilado da MC alimenta a RDC, dessa forma, qualquer mudança em uma delas provoca alteração na outra. Por conta disto, as eficiências dessas colunas apresentam comportamento similar em suas variações, quando uma aumenta a outra também aumenta e vice-versa. A eficiência global segue a mesma tendência de variação da RDC e MC.

A Figura 21 expõe os resultados para melhor (em azul) e pior (em vermelho) casos de eficiência da coluna reativa em comparação com o caso base, assim como a TAC calculada para cada simulação correspondente. Adicionalmente, de forma esquemática é possível observar a mudança na coluna frente a variação da quantidade de estágios reativos.

Para a coluna de destilação reativa do PFD 1, a Figura 21 mostra que as simulações 18 e 23 apresentaram a melhor eficiência no valor de 4,46%, correspondendo a uma diminuição na TAC de 1,25% e 1,22%, respectivamente. Nesses casos a zona reativa diminuiu (de 15 para 13 e 12 estágios, respectivamente), e a zona de retificação aumentou, permitindo que a zona reativa ficasse mais próxima do reboiler. A pior eficiência foi encontrada na simulação 26, no

valor de 4,135%, representando um aumento de 2,37% na TAC. Nesta simulação também foi observada a redução na quantidade de estágios reativos, de 15 para 11, porém, houve um aumento na zona de *stripping*, e a zona reativa ficou mais distante do reboiler. Observa-se, portanto, que apesar da variação na quantidade de estágios da zona reativa, a eficiência não foi afetada de forma significativa.

Figura 21 - Análise comparativa para a melhor e pior eficiência termodinâmica na RDC do PFD 1

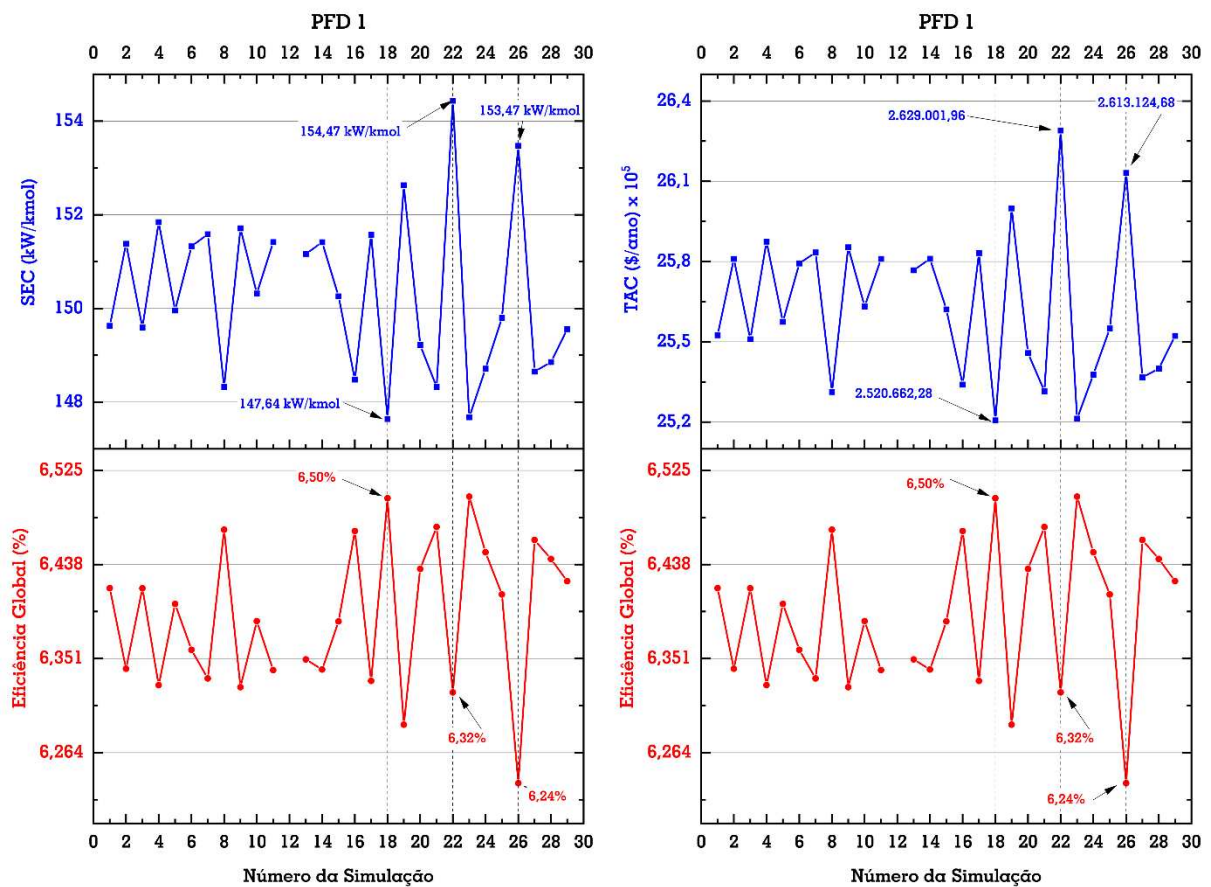


A análise comparativa do consumo específico, TAC e eficiência termodinâmica do sistema global é ilustrada na Figura 22. O gráfico de eficiência global está em duplicata para melhor comparar a eficiência com os outros dois parâmetros. A simulação 18 apresentou o menor consumo específico e menor TAC, em concordância com a simulação de maior eficiência global (6,50%). A simulação 22 teve o maior consumo específico e a maior TAC, mas não foi a de menor eficiência, que por sua vez foi a simulação 26. A simulação 22 apresenta a terceira menor eficiência (6,32%).

Os resultados expostos não indicam uma relação direta entre eficiência/consumo específico/TAC. A maior eficiência não garante menor TAC e menor consumo específico e vice-versa, de forma que é necessário escolher o parâmetro de interesse para otimização das condições de operação. Partindo de uma análise semelhante em processos de destilação extrativa, Oliveira (2017) comparou algumas configurações diferentes e afirmou que ao determinar o mínimo trabalho perdido obtêm-se a menor TAC e maior eficiência termodinâmica. O presente resultado mostra que nem sempre uma maior eficiência termodinâmica resulta em menor consumo específico e menor TAC.

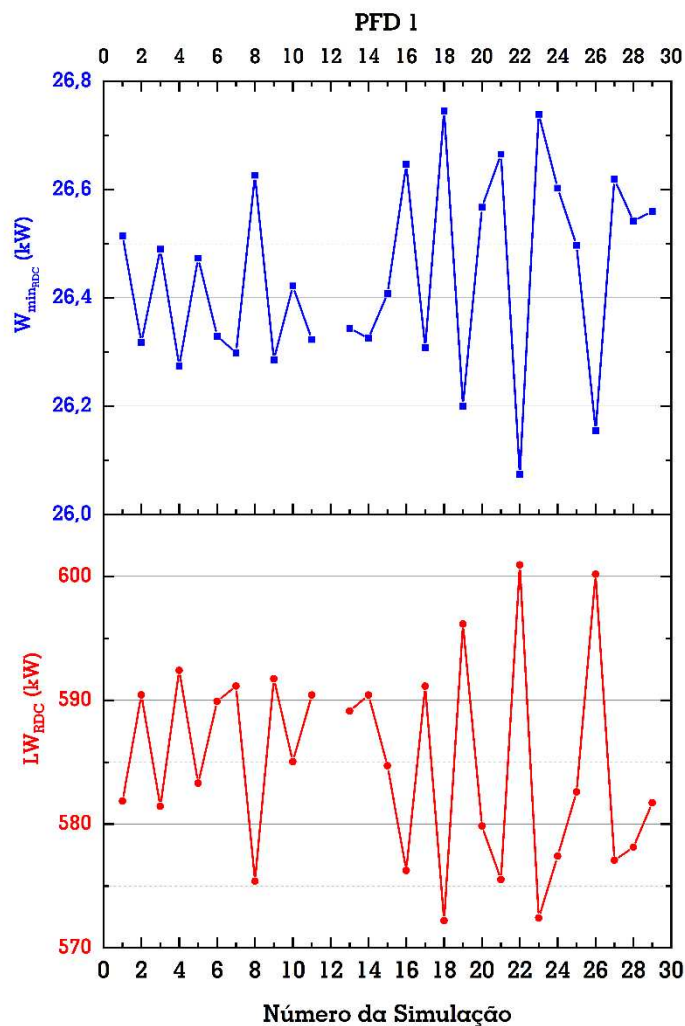
O comportamento da SEC e da TAC são semelhantes. Como o processo é o mesmo, o custo capital não muda, apenas o custo operacional, que depende da quantidade de utilidades e de catalisador presentes no sistema. Visto que a SEC depende da quantidade de calor fornecido ao reboiler, as propriedades variam de forma semelhante.

Figura 22 - Efeito das modificações no consumo específico, TAC e eficiência termodinâmica global do PFD 1



Seider *et al.* (2016) é enfático ao afirmar que, para que haja uma comparação justa com base na eficiência termodinâmica entre processos, é necessário que as condições de produto sejam iguais. Em outras palavras, o trabalho mínimo necessário para executar os processos deve ser idêntico em todos os processos em comparação. Assim sendo, a análise do trabalho perdido é a chave para identificar qual processo é mais eficiente. O processo que apresentar maior trabalho perdido será, sem dúvida, o menos eficiente. A partir desse princípio, a Figura 23 apresenta como se comporta tais variáveis a partir das modificações realizadas na zona reativa.

Figura 23 - Efeito das modificações nos trabalhos mínimo e perdido na RDC do PFD 1



A aparente variação no trabalho mínimo é atribuída à modificação na vazão de alimentação de butanol ao sistema. Foi necessário ajustar a vazão de butanol para garantir a conformidade com a especificação de acetato de butila no produto de fundo da RDC. Essa

manipulação da vazão é a responsável pela variação observada no trabalho mínimo, como ilustrado na Figura 23.

Aplicando as condições do processo na Equação (22), encontra-se o trabalho perdido para este processo, representado pela Equação (37). Nela pode-se notar a dependência do trabalho perdido com a quantidade de calor fornecida ao reboiler. Visto que a variação de disponibilidade entre os processos permanece a mesma, a variação percebida no trabalho perdido da RDC se deve principalmente ao aumento ou diminuição da quantidade de calor no reboiler.

$$LW_{RDC} = \Delta B_{RDC} + Q_{RDC} \left(1 - \frac{T_0}{T_R}\right) \quad (37)$$

Em relação a taxa de reação, Tabela 13 apresenta os valores do somatório das taxas de reação das simulações representadas na Figura 21. Através dela é possível perceber que não há variação significativa na taxa de reação total de cada coluna, mesmo que o tamanho e posicionamento da zona reativa tenha sido alterado.

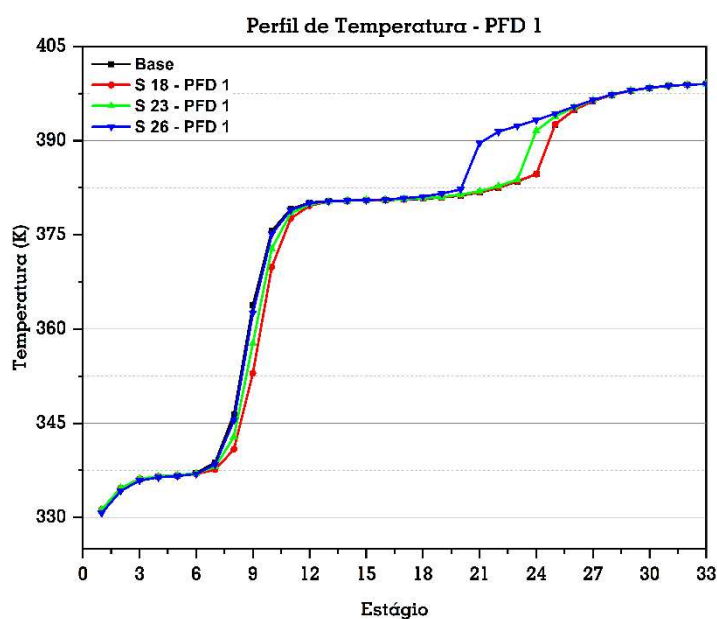
Tabela 13 - Taxas de reação para as colunas reativas avaliadas no PFD 1

PFD 1				
Taxa de reação (<i>kmol/h</i>)	S 01	S 18	S 23	S 26
	22,6532	22,6516	22,6525	22,6522

A Figura 24 expõe os perfis de temperatura para as colunas reativas em discussão. Percebe-se que o perfil é praticamente o mesmo para todas elas. As elevações bruscas de temperatura que ocorrem entre os estágios 6 e 12, e entre os estágios 21 e 25 correspondem ao início e final das zonas reativas, onde também estão presentes as alimentações.

Apesar das pequenas variações nos valores de eficiência, a análise conjunta de temperatura e taxa de reação mostram que não há mudanças significativas em seus perfis. A Equação (37) e a Figura 23 mostram que os rearranjos realizados na zona reativa das colunas foram responsáveis pelo aumento ou redução na energia fornecida ao reboiler para manter as especificações de pureza dos produtos, sendo ela a principal responsável pelas variações nos valores de eficiência termodinâmica.

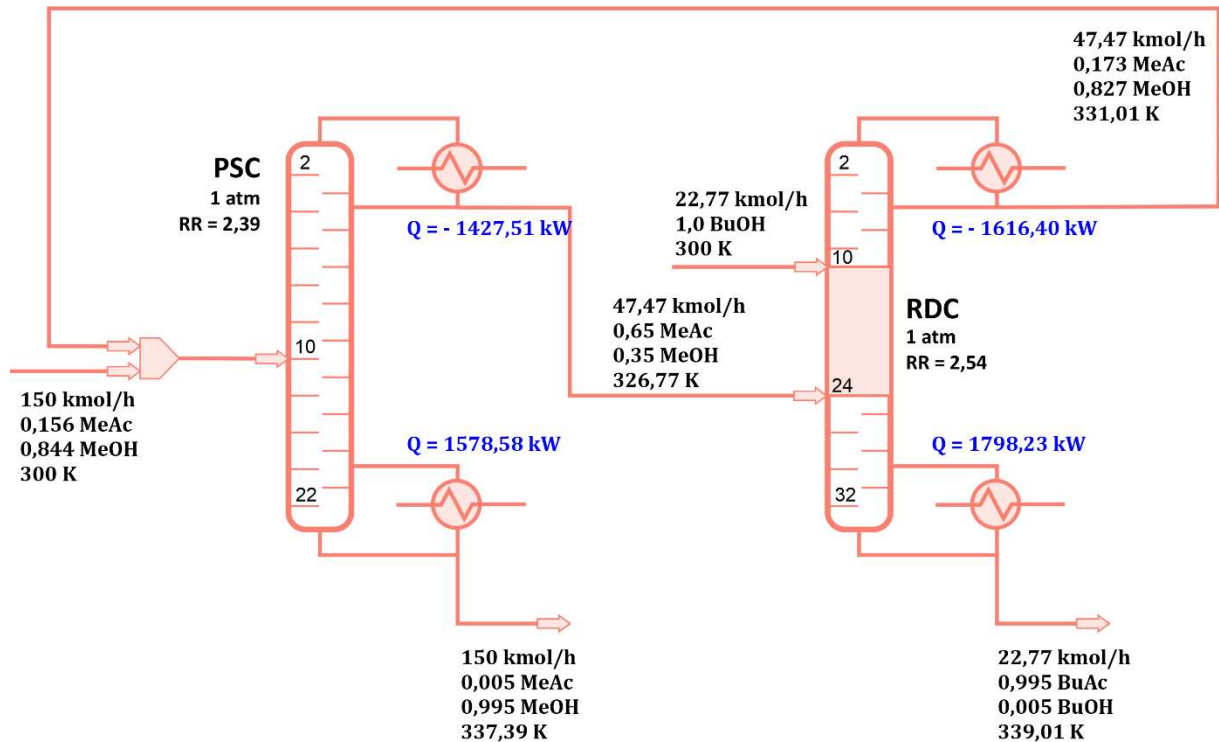
Figura 24 - Perfis de temperatura das colunas reativas avaliadas no PFD 1



5.2. PFD 2 – 2 COLUNAS (PSC + RDC)

Na Figura 25 são expostos os resultados para processo do PFD 2 de acordo com especificações estabelecidas na seção de modelagem e simulação.

Figura 25 - Resultados obtidos para o PFD 2



Com as mesmas características apresentadas para o PFD 1 (Figura 13), a corrente que alimenta a RDC se encontra nas características azeotrópicas. Esta, será desfeita na coluna reativa.

A Figura 26 mostra o perfil de composição da fase líquida na coluna de destilação reativa. Assim como no fluxograma anterior, o topo da coluna tem grande concentração de metanol e o fundo de acetato de butila. Já na Figura 27, que mostra o mesmo perfil para a fase vapor, percebe-se que a fase vapor é mais rica em acetato de metila, que apresenta baixa concentração na fase líquida. O topo é também rico em metanol, embora em concentração menor, devido a presença do acetato de metila, e o fundo rico em acetato de butila.

O perfil de temperatura na Figura 28 assegura que essa coluna também trabalha dentro da temperatura permitida para o catalisador. A taxa de reação mostrada pela Figura 29 apresenta comportamento semelhante ao do fluxograma anterior. Butanol está sendo produzido no estágio inicial da zona reativa.

Figura 26 - Perfil de composição da fase líquida na RDC

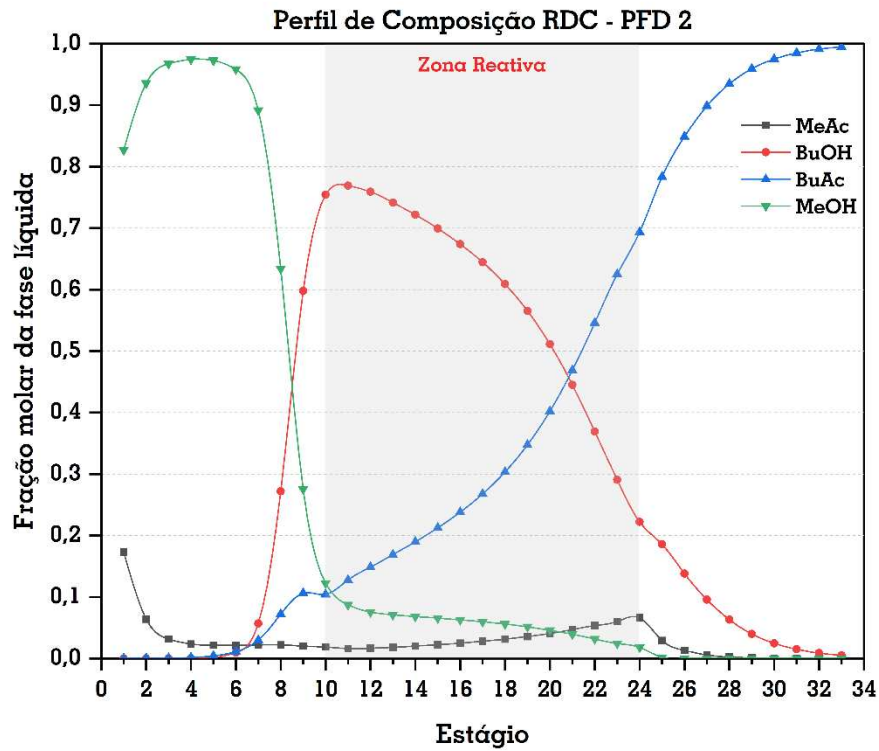


Figura 27 - Perfil de composição da fase vapor na RDC

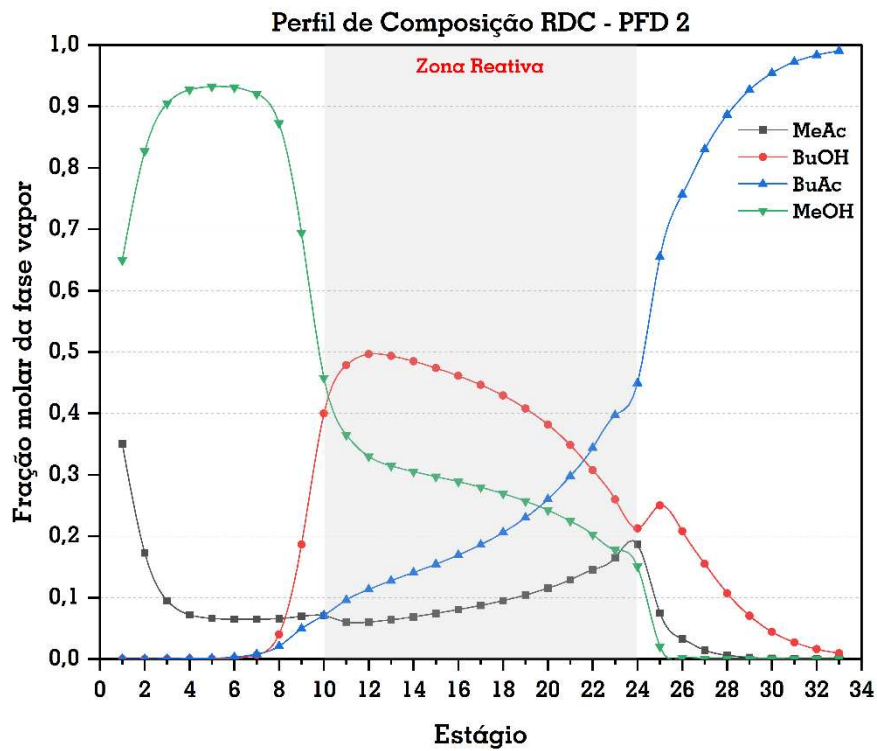


Figura 28 - Perfil de temperatura na RDC

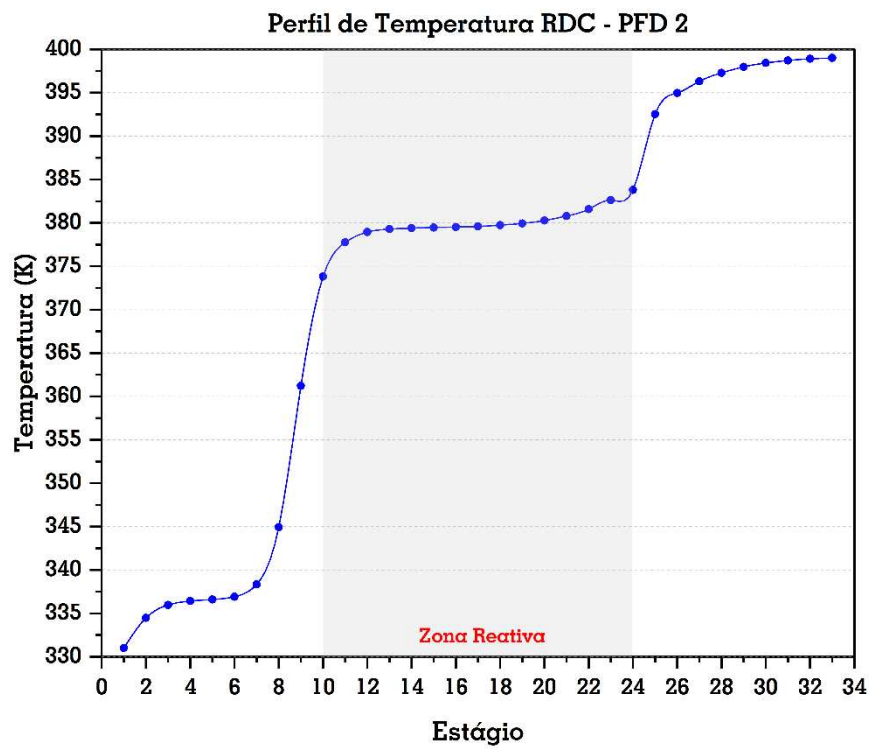
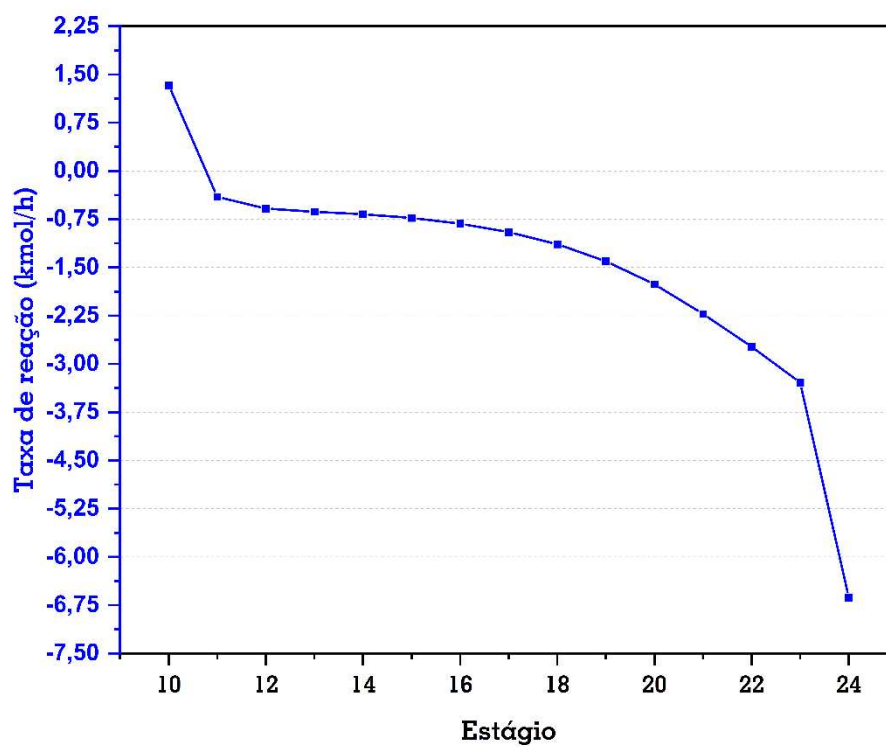


Figura 29 - Taxa de reação na zona reativa da RDC do PFD 2



5.2.1. Avaliação Termodinâmica

Para o PFD 2 as eficiências e ineficiências também foram calculadas, como mostra a Tabela 14.

Tabela 14 - Resultados de eficiência e ineficiência para o PFD 2

	W_{min} (kW)	LW (kW)	η (%)	ι (%)
PSC	42,95	449,05	8,73	91,27
RDC	26,46	533,99	4,72	95,28
GLOBAL	67,78	984,67	6,44	93,56

Em relação a avaliação termodinâmica do sistema, o observado no fluxograma anterior também é válido aqui. Temos na coluna reativa uma quantidade maior de trabalho perdido, apresentando a maior ineficiência. Novamente, a soma da eficiência e ineficiência totaliza 100% neste trabalho. O consumo específico encontrado foi de 149,11 kW/kmol.

5.2.2. Avaliação Econômica

O fluxograma 2 possui uma coluna a menos que o fluxograma 1, por isso os custos apresentaram uma leve redução. O custo anual total calculado para o PFD 2 é mostrado na Tabela 15.

Tabela 15 - Custo Anual Total para o PFD 2

	PSC	RDC
Custo Capital – Pratos e vaso	438.573,54	800.254,35
Custo Capital – Condensador	311.390,57	308.611,78
Custo Capital – Reboiler	197.362,69	419.954,02
Custo Capital Total (\$)	2.476.146,95	

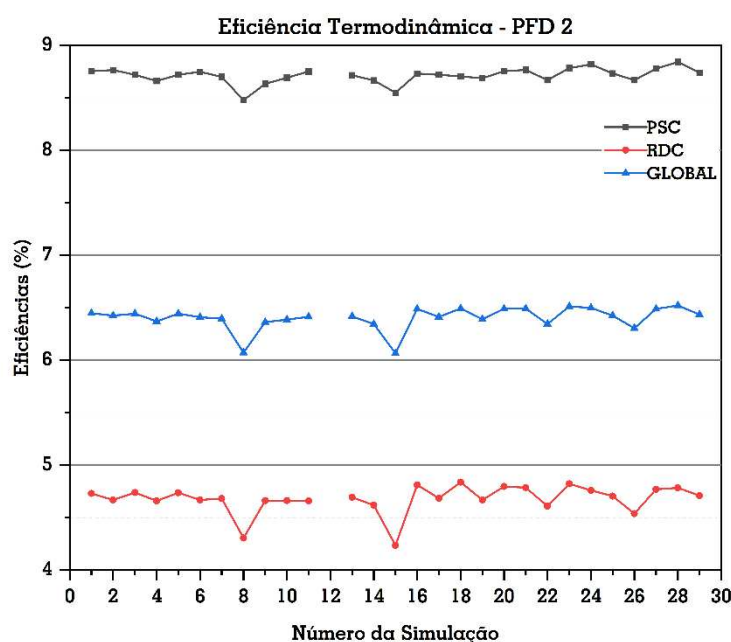
Custo Operacional - Água de Resfriamento	182.131,26	206.228,05
Custo Operacional – Vapor de Baixa Pressão	603.761,50	687.762,06
Custo Operacional - Catalisador	—	378,00
Custo Operacional Total (\$/ano)		1.680.260,88
TAC (\$/ano)		2.505.643,19

5.2.3. Avaliação da variação do número de estágios da seção reativa

As condições de avaliação para o segundo fluxograma foram as mesmas apresentadas pela Tabela 12, e seguindo as mesmas orientações expostas na seção 5.1.3.

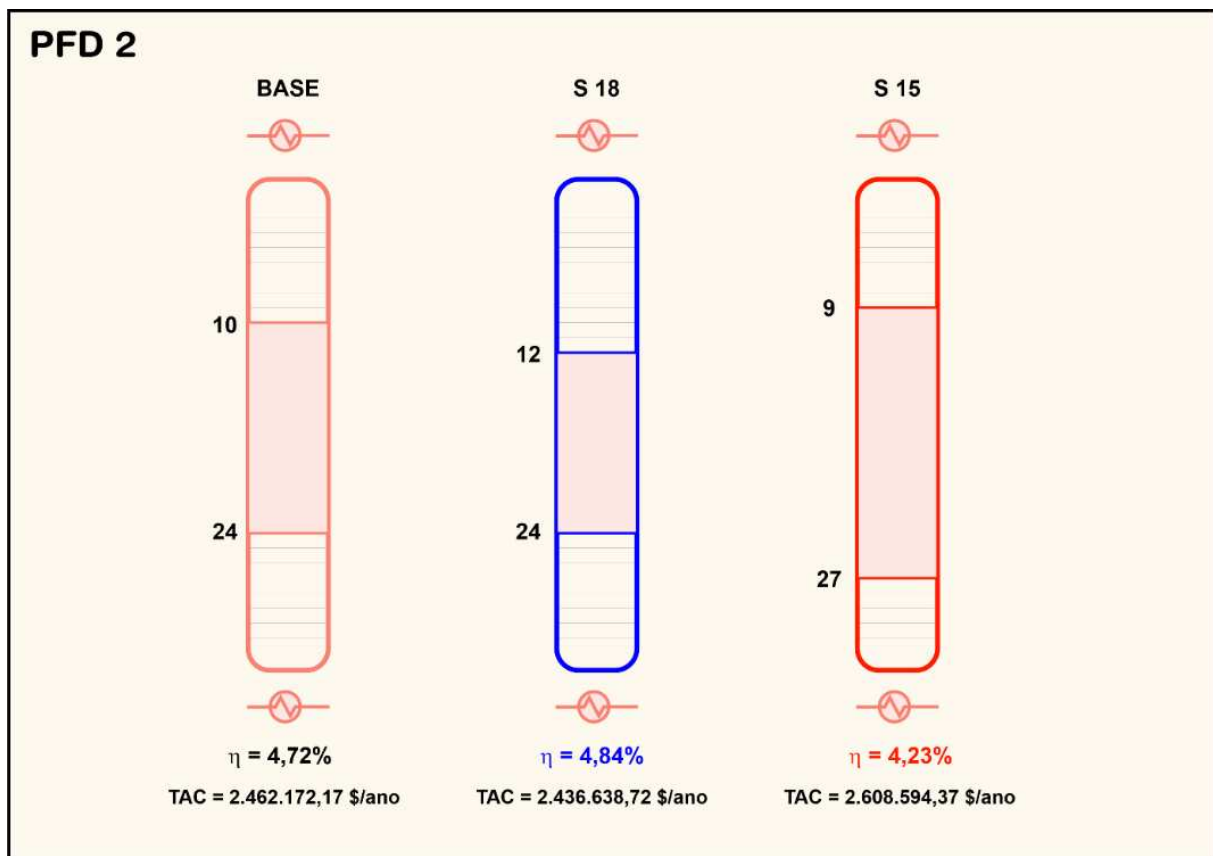
A Figura 30 apresenta os resultados para eficiência termodinâmica obtidos a partir da variação da quantidade de estágios reativos na coluna reativa do PFD 2. Assim como no PFD 1, as eficiências foram baixas. O PFD 2 não apresenta a coluna de recuperação de metanol (MC) e a coluna reativa (RDC) se comunica diretamente com a de pré-separação (PSC). Essa interação resulta na variação da eficiência apresentada na PSC. As eficiências para a RDC, PSC e a global, apresentam a mesma tendência de variação.

Figura 30 - Efeito das modificações na eficiência termodinâmica das colunas do PFD 2



Para o fluxograma 2 a Figura 31 mostra que a simulação mais eficiente foi também a de número 18 com o valor de 4,84%, reduzindo a TAC em 1,04%. Assim como no PDF 1, houve redução na quantidade de estágios reativos (de 15 para 13) e aumento na seção de retificação. O pior resultado foi encontrado para a simulação 15, onde a eficiência reduziu para 4,23% e a TAC aumentou em 5,95%. Nesta simulação a quantidade de estágios reativos aumentou de 15 para 19, e a maior modificação foi na zona de *stripping* (3 estágios), reduzindo-a. Outra vez, percebe-se a baixa influência da variação na quantidade de estágios reativos sobre a eficiência termodinâmica.

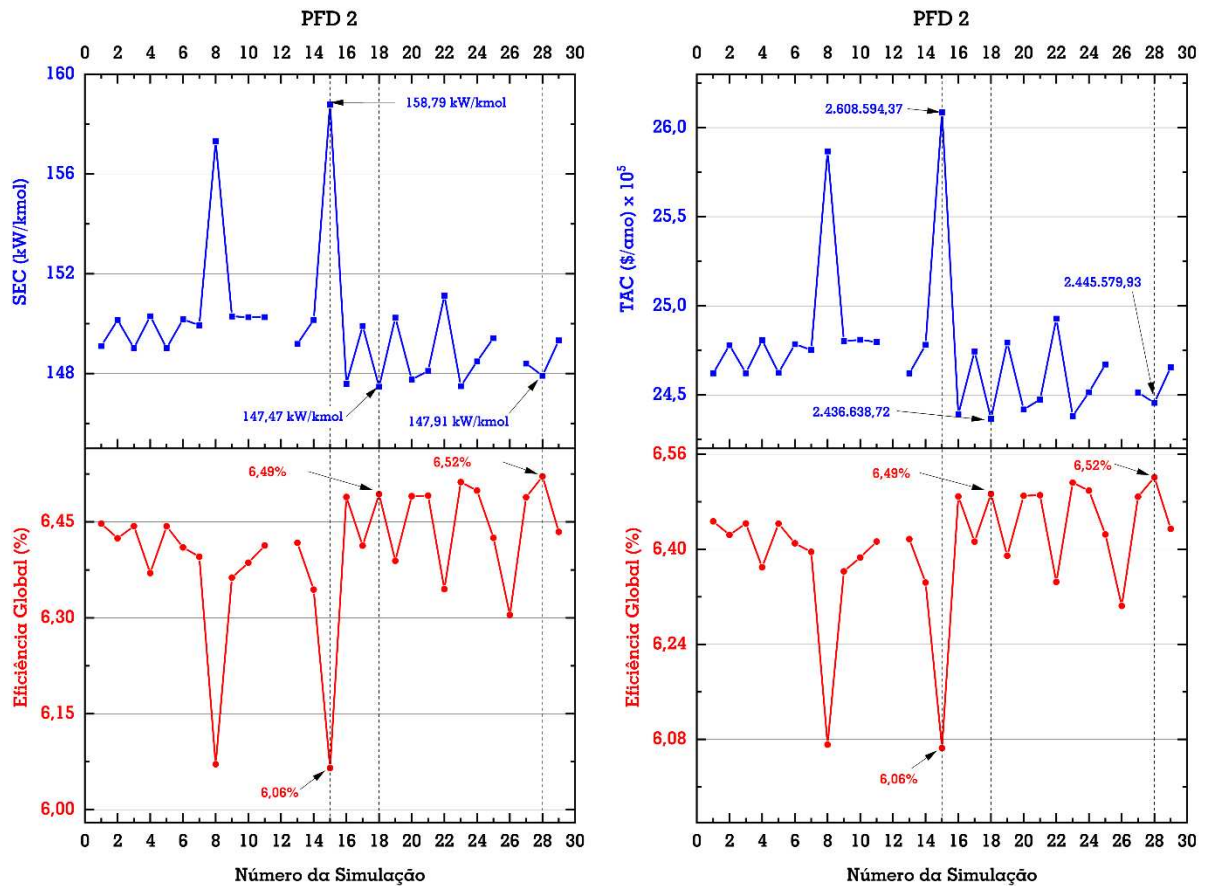
Figura 31 - Análise comparativa para a melhor e pior eficiência termodinâmica na RDC do PFD 2



A análise comparativa do consumo específico, TAC e eficiência termodinâmica do sistema global para o fluxograma 2 é ilustrada na Figura 32. Assim como no primeiro fluxograma, a simulação 18 apresentou o menor consumo específico e a menor TAC, no entanto foi a terceira maior eficiência global (6,49%). A maior eficiência global foi encontrada para a

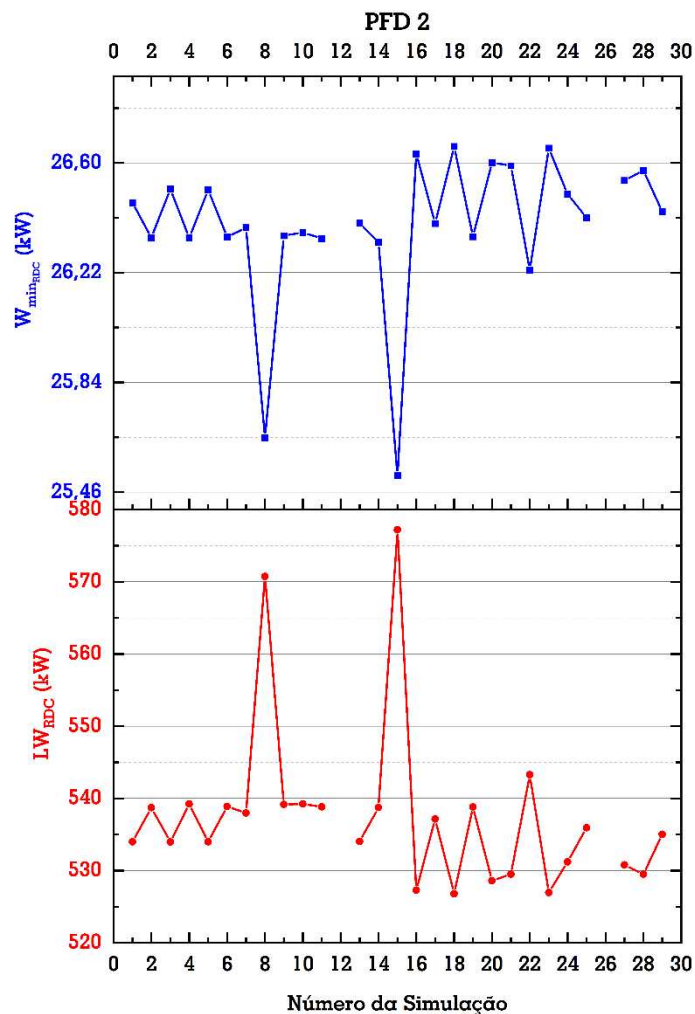
simulação 28 (6,52%). A simulação 15 coincidiu a menor eficiência (6,06%) com o maior consumo específico e maior TAC. Da mesma forma do fluxograma anterior, não há uma relação direta entre maior eficiência/menor consumo específico/menor TAC, mas há uma proximidade nesse resultado.

Figura 32 - Efeito das modificações no consumo específico, TAC e eficiência termodinâmica global do PFD 2



A Figura 33 apresenta o comportamento do trabalho mínimo e do trabalho perdido para as colunas reativas do fluxograma 2. Novamente nota-se que a responsável pela variação na eficiência é o trabalho perdido, visto que o trabalho mínimo praticamente não varia.

Figura 33 - Efeito das modificações nos trabalhos mínimo e perdido



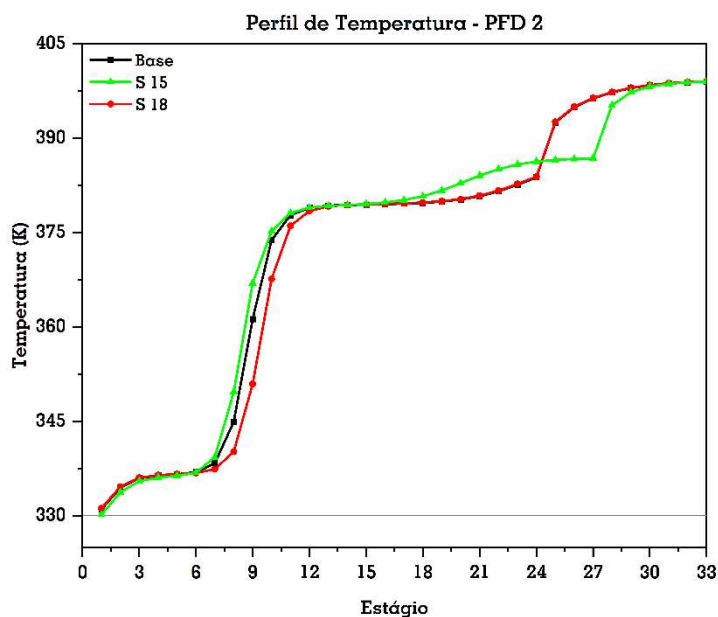
A Tabela 16 apresenta os valores do somatório das taxas de reação das simulações representadas na Figura 31. Novamente, percebe-se que não há variação significativa na taxa de reação total de cada coluna, mesmo que o tamanho e posicionamento da zona reativa tenha sido alterado.

Tabela 16 - Taxas de reação para as colunas reativas avaliadas no PFD 1

Taxa de reação (<i>kmol/h</i>)	PFD 2		
	S 01	S 18	S 15
	22,6497	22,6514	22,64692

A Figura 34 expõe os perfis de temperatura para as colunas reativas em discussão. Percebe-se que o perfil é praticamente o mesmo para todas elas. As elevações bruscas de temperatura que perceptíveis no perfil, correspondem ao início e final das zonas reativas, onde também estão presentes as alimentações.

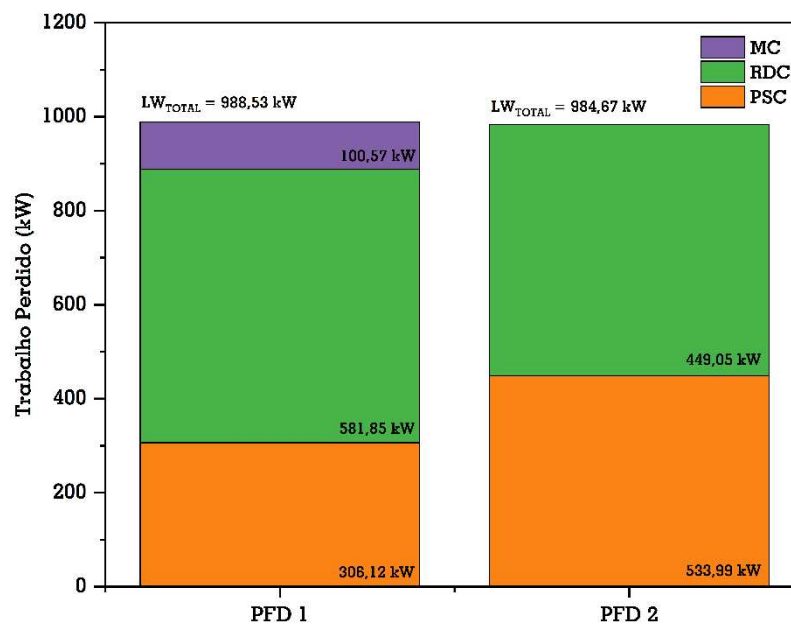
Figura 34 - Perfis de temperatura das colunas reativas avaliadas no PFD 2



5.3. PFD 1 x PFD 2

Ao comparar o PFD 1 com o PFD 2, observa-se que há pouca diferença no trabalho mínimo, no trabalho perdido e na eficiência do processo global. O fato de o trabalho mínimo ser o mesmo é esperado, já que as condições de entrada e saída do processo são idênticas e o cálculo leva em consideração apenas essas correntes. Já em relação ao trabalho perdido, a coluna reativa ainda é a principal fonte de irreversibilidades. No PFD 2, o trabalho de recuperação de metanol é realizado apenas pela PSC, enquanto no PFD 1 também é feito pela MC. Esse fato justifica o aumento do trabalho perdido na PSC do fluxograma 2. A eficiência global apresenta valores aproximados para os dois PFDs. Essas informações estão sumarizadas na Figura 35, onde cada coluna representa um processo, e no canto inferior direito de cada seção está a quantidade de trabalho perdido em cada coluna de destilação identificada pela cor, de acordo com a legenda.

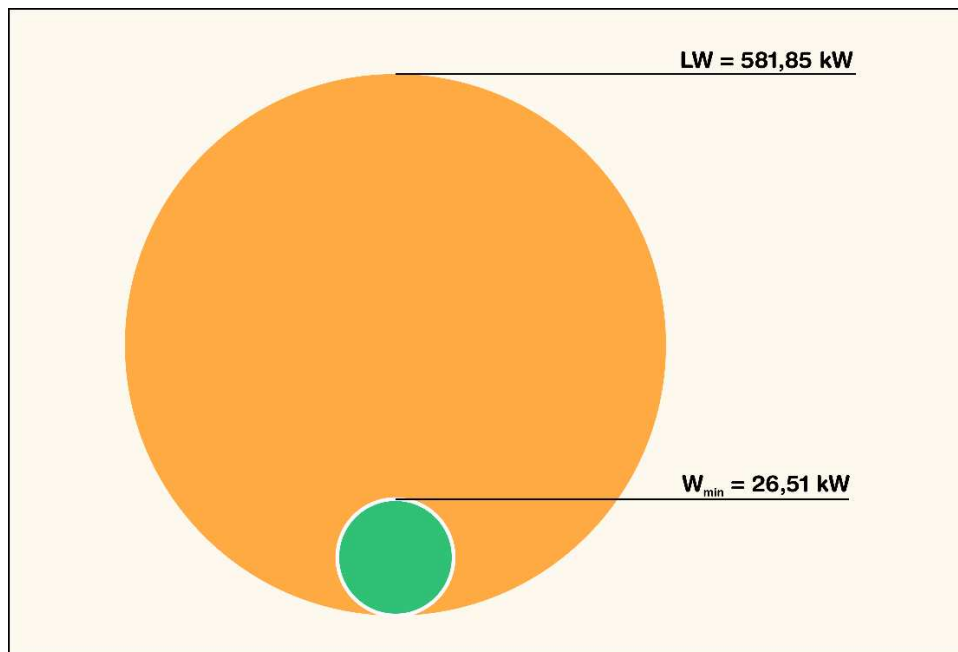
Figura 35 - Quantidade de trabalho perdido nas colunas de destilação



A análise termodinâmica permite avaliar a possibilidade de melhorias em um determinado processo. A atenção que deve ser dada é em função de algumas propriedades que irão determinar onde o engenheiro deve direcionar os seus esforços. Por exemplo, a eficiência termodinâmica indica o quão eficiente o processo está sendo em termos de aproveitamento de energia. A avaliação em separado de cada equipamento identifica aqueles que merecem mais atenção. No caso de colunas de destilação, as eficiências são baixas e indicam possibilidade de melhoria no aproveitamento energético desses sistemas.

Em termos de trabalho mínimo e trabalho perdido, a comparação entre eles revela ineficiências no sistema e indica oportunidades de otimização. A Figura 36 exemplifica essa relação, põe lado a lado essas duas propriedades, e mostra que o trabalho perdido na RDC do fluxograma 1 é quase 22 vezes maior que o trabalho mínimo necessário para a realização do processo. Ao observar a Tabela 10 e a Tabela 14, pode-se perceber que essa mesma relação se repete para as demais colunas, o trabalho perdido sempre muito maior que o trabalho mínimo.

Figura 36 - Comparação entre o trabalho perdido e o trabalho mínimo na RDC do PFD 1



O trabalho que se segue é então, investigativo. As perguntas para direcionamento seguem no sentido de saber o porquê de haver tanto trabalho perdido em um só equipamento, se é possível quantificar o trabalho perdido em cada seção da coluna e, se existe a possibilidade de reduzir as irreversibilidades produzidas.

Em termos de design, é preciso avaliar adequadamente as variáveis de projeto, como por exemplo, o número de estágios e sua divisão entre as seções e razão de refluxo. Um estudo sobre como a variação da quantidade de estágios reativos afeta a eficiência termodinâmica na produção do acetato de butila foi realizado para os dois fluxogramas e mostraram que a variação na eficiência termodinâmica é baixa.

Para um sistema já operante, as condições operacionais devem ser avaliadas, como temperatura, pressão, e até mesmo o fluxo dos componentes envolvidos no processo. Sempre respeitando as restrições dos sistemas.

Uma análise adicional pode ser realizada em relação ao condicionamento das alimentações. A integração térmica com as correntes de alimentação pode ser uma estratégia eficaz para reduzir as perdas no sistema. Por exemplo, na coluna reativa do fluxograma 1, a alimentação de butanol entra a 300 K enquanto o estágio na qual ele é alimentado está a 375 K. Da mesma forma, a alimentação mista de acetato de metila e metanol entra a 326,77 K num estágio que está a aproximadamente 385 K. O pré-condicionamento da temperatura de alimentação contribui para a redução do consumo de energia, minimizando a necessidade de

trocas térmicas internas e minimizando as perdas devido a irreversibilidades decorrentes dessas trocas térmicas.

Em relação aos trocadores de calor, a sua integração com as correntes que fluem no sistema pode favorecer o melhor aproveitamento de energia, visto que, pela eficiência de Carnot é comprovado que grande parte do calor não pode ser convertido em trabalho útil, porém a transferência de calor entre as etapas do projeto pode ser mais efetiva.

A Tabela 11 e a Tabela 15 apresentam o custo anual total (TAC) calculado para os dois fluxogramas em análise. Ao comparar os PFDs, observamos que o PFD 2 teve uma redução de 3,65% no TAC em relação ao PFD 1. Essa redução se deve ao fato de o PFD 2 não incluir a coluna MC, resultando em uma redução de 9,70% no custo de capital total e 0,37% no custo operacional total. No entanto, é importante destacar que o custo operacional da PSC no PFD 2 teve um aumento de 28,76%. Isso ocorre porque, com a eliminação da coluna MC no PFD 2, o diâmetro calculado aumentou de 0,78 m para 0,96 m para manter a produção almejada, o que justifica o aumento no custo de capital. Além disso, o fluxograma 2 apresenta um estágio adicional na PSC. Na RDC, a única mudança perceptível foi uma redução no diâmetro calculado de 1,37 m para 1,31 m, resultando em uma redução no custo de capital. Esses parâmetros foram calculados através da ferramenta *tray sizing* no Aspen Plus.

Apesar de apresentarem eficiência globais muito próximos, a análise termodinâmica para os processos em caso base, revela que o fluxograma 2 é mais atrativo por ser mais eficiente. Além disso, a análise econômica revela que o fluxograma 2 é menos oneroso, embora a redução na TAC tenha sido pequena. A Tabela 17 resume esses resultados.

Tabela 17 - Comparativo entre os resultados do PFD 1 e PFD 2 em caso base

	PFD 1	PFD 2
Eficiência Termodinâmica (η, %)	6,42	6,44
TAC (\$/ano)	2.600.595,09	2.505.643,19
Consumo Específico (kW/kmol)	149,63	149,11

A Tabela 18 realiza a mesma comparação, porém, para os melhores resultados encontrados após a variação da quantidade de estágios reativos. Adicionalmente, é mostrado o quanto cada simulação reduziu a TAC em relação ao caso base nos seus respectivos PFDs.

Tabela 18 - Comparativo entre os melhores resultados do PFD 1 e PFD 2, obtidos após variações nas quantidades de estágios reativos

	S 18 - PFD 1	S 18 - PFD 2	S 28 – PFD 2
Eficiência Termodinâmica (η, %)	6,50	6,49	6,52
TAC (\$/ano)	2.520.662,28	2.436.638,72	2.445.579,93
Redução da TAC em relação ao caso base (%)	3,07	2,75	2,40
Consumo Específico ($kW/kmol$)	147,64	147,47	147,91

Dois resultados são apresentados para o PFD 2. A escolha do melhor resultado depende de dois fatores: se o objetivo for a melhor eficiência termodinâmica global, a simulação 28 é a melhor; caso contrário, se o objetivo for menor TAC e menor consumo específico, a simulação 18 é a melhor. Apesar de as configurações serem diferentes, os valores encontrados para eficiência termodinâmica global, SEC e TAC são próximos.

A partir das análises realizadas, conclui-se que as simulações do PFD 2 apresentaram melhores resultados, apesar da pequena diferença nos valores comparados.

CONCLUSÕES E SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

O presente estudo abordou o processo de produção de acetato de butila a partir de duas configurações diferentes utilizando destilação reativa. Os conceitos de eficiência e ineficiência termodinâmica foram aplicados e, conforme reportado na literatura, os processos de destilação têm baixa eficiência termodinâmica, em especial as colunas de destilação reativa, pois apresentam maior trabalho perdido em relação às colunas convencionais. A partir da análise desses parâmetros e do processo, foram sugeridas algumas mudanças visando reduzir as irreversibilidades produzidas, e aumentar a eficiência termodinâmica.

Uma análise cinética foi realizada para comparar o progresso da reação. Foi verificado que a constante de equilíbrio diminui com o aumento da temperatura, porém, permanece próxima da unidade. A remoção contínua de metanol e acetato de butila altera o equilíbrio, favorecendo a reação direta em detrimento à reação indireta.

As eficiências termodinâmicas dos processos em caso base mostraram-se baixas, com destaque para a da coluna de destilação reativa que apresentou maior trabalho perdido nos dois fluxogramas apresentados. O PFD 2 apresentou maior eficiência termodinâmica global, se comparada ao PFD 1, embora os resultados sejam bem próximos.

As análises econômicas foram apresentadas e mostraram que o PFD 2, sem a coluna de recuperação de metanol, é mais atrativo do ponto de vista econômico, por ser ligeiramente menos oneroso.

O efeito da variação da quantidade de estágios na zona reativa foi avaliado nos dois fluxogramas. Os resultados mostraram que para o processo de produção do acetato de butila a influência do aumento ou diminuição de estágios na zona reativa sobre a eficiência termodinâmica é baixa. A alteração na quantidade de estágios não afetou a taxa de reação global da coluna e não alterou significativamente o perfil de temperatura da coluna reativa, de modo

que, a única alteração percebida foi na quantidade de trabalho perdido, que é função direta do calor requerido no reboiler para o alcance das especificações do processo, sendo a variação nos resultados de eficiência atribuída a essa mudança. Após variações, a eficiência termodinâmica global para o PFD 2, através da simulação 28, também foi maior em relação ao PFD 1.

A relação entre eficiência termodinâmica, consumo específico e TAC não segue uma proporção direta, o que implica na necessidade de identificação e escolha de um parâmetro específico para determinar a melhor configuração com base nos resultados obtidos.

Este processo ainda oferece algumas oportunidades de avanço e melhoria na contribuição do conhecimento sobre o processo e sobre o comportamento dos parâmetros termodinâmicos em processos de destilação reativa. Dessa forma, como possíveis futuros trabalhos recomenda-se:

- Testar diferentes quantidades de *holdup* líquido em cada estágio e verificar sua influência sobre a taxa de reação, eficiência termodinâmica e no desempenho do processo;
- Aplicar variações na quantidade de catalisador empregado nos estágios reativos afim de afetar a taxa de reação, e conseqüentemente, a eficiência e seletividade do processo;
- Realizar a integração térmica do sistema tentando reduzir a produção de irreversibilidade otimizando o uso da energia fornecida ao sistema;
- Explorar diferentes valores de pressão. Apesar da sua influência nos pontos de azeotropia dos componentes, isso pode fornecer clareza sobre o efeito da pressão nas taxas de reação e eficiência termodinâmica;
- Realizar o processo em um híbrido de destilação reativa em parede dividida e avaliar o comportamento da eficiência termodinâmica nesses tipos de sistema.

REFERÊNCIAS

BIBLIOGRÁFICAS

ABDULWAHAB, G. Steady-State modeling of n-Butyl Acetate Transesterification process using Aspen Plus: Conventional versus Integrated. **Journal of Engineering and Applied Sciences**, v. 7, n. 12, p. 1555–1564, 2012.

AL-RABIAH, A. A.; ALQAHTANI, A. E.; AL DARWISH, R. K.; BIN NAQYAH, A. S. Novel Process for Butyl Acetate Production via Membrane Reactor: A Comparative Study with the Conventional and Reactive Distillation Processes. **Processes**, v. 10, n. 9, p. 1801, 7 set. 2022.

BORGNAKKE, C.; SONNTAG, R. E. **Fundamentals of Thermodynamics**. 10. ed. [s.l.] Wiley, 2019. 1–813 p.

BOŽEK-WINKLER, E.; GMEHLING, J. Transesterification of Methyl Acetate and n-Butanol Catalyzed by Amberlyst 15. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 45, n. 20, p. 6648–6654, 1 set. 2006.

CAI, J.; CUI, X.; YANG, Z. Simulation for Transesterification of Methyl Acetate and n-Butanol in a Reactive and Extractive Distillation Column Using Ionic Liquids as Entrainer and Catalyst. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 19, n. 5, p. 754–762, out. 2011.

CHO, M.; HAN, M. Dynamics and control of entrainer enhanced reactive distillation using an extraneous entrainer for the production of butyl acetate. **Journal of Process Control**, v. 61, p. 58–76, jan. 2018.

CUI, X.; CAI, J.; ZHANG, Y.; LI, R.; FENG, T. Kinetics of Transesterification of Methyl Acetate and n-Butanol Catalyzed by Ionic Liquid. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 20, p. 11521–11527, 19 out. 2011.

DANG, S.; YANG, H.; GAO, P.; WANG, H.; LI, X.; WEI, W.; SUN, Y. A review of research progress on heterogeneous catalysts for methanol synthesis from carbon dioxide hydrogenation. **Catalysis Today**, v. 330, p. 61–75, jun. 2019.

DE NEVERS, N.; SEADER, J. D. Lost work: A measure of thermodynamic efficiency. **Energy**, v. 5, n. 8–9, p. 757–769, ago. 1980.

DEMIREL, Y. Thermodynamic Analysis of Separation Systems. **Separation Science and Technology**, v. 39, n. 16, p. 3897–3942, 12 jan. 2004.

DINCER, I.; ROSEN, M. A. **Exergy - Energy, Environment and Sustainable Development**. 3. ed. [s.l.] Elsevier, 2021. 1–698 p.

DUARTE, B. P. M.; ATKINSON, A. C.; GRANJO, J. F. O.; OLIVEIRA, N. M. C. Optimal Design of Experiments for Liquid–Liquid Equilibria Characterization via Semidefinite Programming. **Processes**, v. 7, n. 11, p. 834, 8 nov. 2019.

HAO, Y.; CHEN, C. Nonrandom two-liquid activity coefficient model with association theory. **AIChE Journal**, v. 67, n. 1, 26 jan. 2021.

HARDING, L.-S.; FIEG, G. Energy saving potential of reactive dividing wall columns with azeotropic reaction systems. **Chemical Engineering Science**, v. 227, p. 115888, dez. 2020.

HARVIANTO, G. R.; AHMAD, F.; LEE, M. A thermally coupled reactive distillation and pervaporation hybrid process for n -butyl acetate production with enhanced energy efficiency. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 124, p. 98–113, ago. 2017a. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0263876217302861>>.

HARVIANTO, G. R.; AHMAD, F.; LEE, M. A hybrid reactive distillation process with high selectivity pervaporation for butyl acetate production via transesterification. **Journal of Membrane Science**, v. 543, p. 49–57, 1 dez. 2017b. . Acesso em: 22 jun. 2023.

HE, J.; XU, B.; ZHANG, W.; ZHOU, C.; CHEN, X. Experimental study and process simulation of n-butyl acetate produced by transesterification in a catalytic distillation column. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 49, n. 1, p. 132–137, jan. 2010.

JIMÉNEZ, L.; COSTA-LÓPEZ, J. The Production of Butyl Acetate and Methanol via Reactive and Extractive Distillation. II. Process Modeling, Dynamic Simulation, and Control Strategy.

Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 41, n. 26, p. 6735–6744, 1 dez. 2002. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie010765v>>.

JIMÉNEZ, L.; GARVÍN, A.; COSTA-LÓPEZ, J. The Production of Butyl Acetate and Methanol via Reactive and Extractive Distillation. I. Chemical Equilibrium, Kinetics, and Mass-Transfer Issues. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 41, n. 26, p. 6663–6669, 1 dez. 2002. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie0107643>>.

KEENAN, J. H. Availability and irreversibility in thermodynamics. **British Journal of Applied Physics**, v. 2, n. 7, p. 183–192, jul. 1951.

KENCSE, H.; MIZSEY, P. Methodology for the Design and Evaluation of Distillation Systems: Exergy Analysis, Economic Features and GHG Emissions. **AIChE Journal**, v. 56, n. 7, p. 1776–1786, 2010.

KISS, A. A. **Advanced Distillation Technologies - Design, Control and Applications**. 1. ed. [s.l.] Wiley, 2013. 0–404 p.

KUMAR, S. Availability and Irreversibility (Exergy and Anergy). *Em: Thermal Engineering Volume 1*. Cham: Springer International Publishing, 2022. p. 469–539.

LAUDENSCHLEGER, D.; RULAND, H.; MUHLER, M. Identifying the nature of the active sites in methanol synthesis over Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts. **Nature Communications**, v. 11, n. 1, p. 3898, 4 dez. 2020.

LAWRENCE, A.; THOLLANDER, P.; ANDREI, M.; KARLSSON, M. Specific Energy Consumption/Use (SEC) in Energy Management for Improving Energy Efficiency in Industry: Meaning, Usage and Differences. **Energies**, v. 12, n. 2, p. 247, 15 jan. 2019.

LI, G.; WANG, C.; GUANG, C.; ZHANG, Z. Energy-saving investigation of hybrid reactive distillation for n-butyl acetate production from two blending feedstocks. **Separation and Purification Technology**, v. 235, p. 1–18, mar. 2020.

LI, X.; GENG, X.; CUI, P.; YANG, J.; ZHU, Z.; WANG, Y.; XU, D. Thermodynamic efficiency enhancement of pressure-swing distillation process via heat integration and heat pump technology. **Applied Thermal Engineering**, v. 154, p. 519–529, maio 2019.

LIANG, S.; CAO, Y.; LIU, X.; LI, X.; ZHAO, Y.; WANG, Y.; WANG, Y. Insight into pressure-swing distillation from azeotropic phenomenon to dynamic control. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 117, p. 318–335, 2017.

LIZARRAGA, J. M. P. S.; PICALO-PEREZ, A. **Exergy Analysis and Thermoconomics of Buildings**. [s.l.] Elsevier, 2020.

LUYBEN, W. L. Design and Control of the Butyl Acetate Process. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 3, p. 1247–1263, 2 fev. 2011. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie100103r>>.

LUYBEN, W. L. Importance of pressure-selection in pressure-swing distillation. **Computers and Chemical Engineering**, v. 149, p. 1–7, 2021.

LUYBEN, W. L.; PSZALGOWSKI, K. M.; SCHAEFER, M. R.; SIDDONS, C. Design and Control of Conventional and Reactive Distillation Processes for the Production of Butyl Acetate. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 43, n. 25, p. 8014–8025, 1 dez. 2004. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie040167r>>.

LUYBEN, W. L.; YU, C. **Reactive Distillation Design and Control**. 1. ed. [s.l.] John Wiley & Sons, 2008. v. 1

MALONE, M. F.; DOHERTY, M. F. Reactive distillation. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 39, n. 11, p. 3953–3957, 2000.

MALONE, M. F.; HUSS, R. S.; DOHERTY, M. F. Green Chemical Engineering Aspects of Reactive Distillation. **Environmental Science & Technology**, v. 37, n. 23, p. 5325–5329, 1 dez. 2003.

MICHALAKAKIS, C.; FOUILLOU, J.; LUPTON, R. C.; GONZALEZ HERNANDEZ, A.; CULLEN, J. M. Calculating the chemical exergy of materials. **Journal of Industrial Ecology**, v. 25, n. 2, p. 274–287, 31 abr. 2021.

MIGNARD, D. Correlating the chemical engineering plant cost index with macro-economic indicators. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 92, n. 2, p. 285–294, fev. 2014.

NGUYEN, T.-V.; VOLDSUND, M.; ELMEGAARD, B.; ERTESVÅG, I. S.; KJELSTRUP, S. On the definition of exergy efficiencies for petroleum systems: Application to offshore oil and gas processing. **Energy**, v. 73, p. 264–281, ago. 2014.

O'CONNELL, J. P. Detailed Examination of Energy Flows and Entropy Generation in Low Pressure Binary Distillation Columns. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 57, n. 32, p. 11186–11194, 15 ago. 2018.

OLIVEIRA, R. M. L. **Avaliação econômica e termodinâmica do processo de destilação extrativa**. 2017. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2017.

PAL, R. On the Gouy–Stodola theorem of thermodynamics for open systems. **International Journal of Mechanical Engineering Education**, v. 45, n. 2, p. 194–206, 30 abr. 2017.

PERRY, R.; GREEN, D. **Perry's Chemical Engineers's Handbook**. 8. ed. [s.l.] McGraw-Hill, 2008.

QIAN, H.; ZHU, W.; FAN, S.; LIU, C.; LU, X.; WANG, Z.; HUANG, D.; CHEN, W. Prediction models for chemical exergy of biomass on dry basis from ultimate analysis using available electron concepts. **Energy**, v. 131, p. 251–258, jul. 2017.

ROODE-GUTZMER, Q. I.; KAISER, D.; BERTAU, M. Renewable Methanol Synthesis. **ChemBioEng Reviews**, v. 6, n. 6, p. 209–236, 3 dez. 2019.

SATO, T.; NAGASAWA, H.; KANEZASHI, M.; TSURU, T. Enhanced production of butyl acetate via methanol-extracting transesterification membrane reactors using organosilica membrane: Experiment and modeling. **Chemical Engineering Journal**, v. 429, p. 132188, fev. 2022.

SEADER, J. D.; HENLEY, E. J.; ROPER, D. K. **Separation Process Principles - Chemical and Biochemical Operations**. 3. ed. [s.l.] John Wiley & Sons, Inc., 2011. 849 p.

SEIDER, W. D.; LEWIN, D. R.; SEADER, J. D.; WIDAGDO, S.; GANI, R.; NG, K. M. **Product and Process Design Principles: Synthesis, Analysis and Evaluation**. 4th. ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2016.

SHARMA, N.; SINGH, K. Control of reactive distillation column: A review. **International Journal of Chemical Reactor Engineering**, v. 8, 2010.

SHEN, Y.; ZHAO, F.; QIU, X.; ZHANG, H.; YAO, D.; WANG, S.; ZHU, Z.; YANG, J.; CUI, P.; WANG, Y.; GAO, J. Economic, Thermodynamic, and Environmental Analysis and Comparison of the Synthesis Process of Butyl Acetate. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 59, n. 50, p. 21869–21881, 16 dez. 2020.

SHIEH, J. H.; FAN, L. T. Estimation of Energy (Enthalpy) and Exergy (Availability) Contents in Structurally Complicated Materials. **Energy Sources**, v. 6, n. 1–2, p. 1–46, 12 jan. 1982.

SHU, C.; LI, X.; LI, H.; GAO, X. Determining catalyst loading in reactive distillation column. **Chemical Engineering Science**, v. 277, p. 118807, ago. 2023.

SONG, G.; XIAO, J.; ZHAO, H.; SHEN, L. A unified correlation for estimating specific chemical exergy of solid and liquid fuels. **Energy**, v. 40, n. 1, p. 164–173, abr. 2012.

SOUTO, R. M. L. O. **Avaliação Termodinâmica do Processo de Destilação: Nova Proposta de Cálculo de Performance**. 2022. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande - PB, 2022.

SOUTO, R. M. L. O.; WANDERLEY FARIAS NETO, G.; DE ARAÚJO, F. S.; DE FIGUEIREDO, M. F.; RAMOS, W. B.; BRITO, K. D.; BRITO, R. P. Rigorous thermodynamic evaluation of the extractive distillation process. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 133, p. 195–203, maio 2018.

STEINIGEWEG, S.; GMEHLING, J. Transesterification processes by combination of reactive distillation and pervaporation. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 43, n. 3, p. 447–456, mar. 2004.

STEPANOV, V. Chemical energies and exergies of fuels. **Energy**, v. 20, n. 3, p. 235–242, mar. 1995.

THRANE, J.; KULD, S.; NIELSEN, N. D.; JENSEN, A. D.; SEHESTED, J.; CHRISTENSEN, J. M. Methanol-Assisted Autocatalysis in Catalytic Methanol Synthesis. **Angewandte Chemie**, v. 132, n. 41, p. 18346–18350, 5 out. 2020. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ange.202006921>>.

TIAN, H.; ZHAO, S.; ZHENG, H.; HUANG, Z. Optimization of coproduction of ethyl acetate and n-butyl acetate by reactive distillation. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 23, n. 4, p. 667–674, abr. 2015.

TURTON, R.; SHAEIWITZ, J. A.; BHATTACHARYYA, D.; WHITING, W. B. **Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes**. 5. ed. [s.l.] Prentice Hall, 2018. 1–1549 p.

VORA, N.; DAOUTIDIS, P. Dynamics and Control of an Ethyl Acetate Reactive Distillation Column. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 40, n. 3, p. 833–849, fev. 2001.

WANG, H.; LIU, W.; GAO, L.; LU, Y.; CHEN, E.; XU, Y.; LIU, H. Synthesis of n-butyl acetate via reactive distillation column using *Candida Antarctica* lipase as catalyst. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, v. 43, n. 4, p. 593–604, 18 abr. 2020.

WANG, S.-J.; HUANG, H.-P.; YU, C.-C. Design and Control of a Heat-Integrated Reactive Distillation Process to Produce Methanol and n-Butyl Acetate. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 3, p. 1321–1329, 2 fev. 2011. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie100677x>>.

WANG, S.-J.; WONG, D. S. H. Control of Transesterification Distillation for the Production of Methanol and n-Butyl Acetate. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v. 39, n. 3, p. 340–350, 2006.

WANG, S.-J.; WONG, D. S. H.; YU, S.-W. Design and control of transesterification reactive distillation with thermal coupling. **Computers & Chemical Engineering**, v. 32, n. 12, p. 3030–3037, dez. 2008. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0098135408000628>>.

XU, B.; ZHANG, W.; ZHANG, X.; ZHOU, C. Kinetic study of transesterification of methyl acetate with n-butanol catalyzed by NKC-9. **International Journal of Chemical Kinetics**, v. 41, n. 2, p. 101–106, fev. 2009.

ANEXO

ANEXO 1 - CORRELAÇÕES PARA CÁLCULO DO CUSTO ANUAL TOTAL (TAC)

As correlações utilizadas para o cálculo da TAC se encontram no quadro abaixo. O índice de atualização de custos utilizado é o Marshall & Swift. Seu valor mais recente encontrado na literatura, 1773,4, é para o ano de 2021 (SHU *et al.*, 2023). Os parâmetros e correlações seguem os propostos por Li *et al.* (2019). O ano operacional, que pode ser configurado no Aspen PlusTM, é considerado como tendo 8766 horas. O período de retorno é definido em 3 anos.

Parâmetros e Correlações

Coluna

$$H (m) = 0,6 \times \left(\frac{N_T}{0,75} - 3 \right) + 6 \quad (A.1)$$

$$C_{vaso} (\$) = 937,636D^{1,066}H^{0,802}(2,18 + F_{C_{vaso}}) \left(\frac{M\&S}{280} \right) \quad (A.2)$$

$$C_{prato} (\$) = 97,243D^{1,55}HF_{C_{prato}} \left(\frac{M\&S}{280} \right) \quad (A.3)$$

onde H é a altura do vaso da coluna (m), N_T é a quantidade de pratos e D é o diâmetro (m), $F_{C_{vaso}} = 3,67$ e $F_{C_{prato}} = 2,7$ para as condições especificadas.

Trocadores de Calor

$$A (m^2) = \frac{Q}{(U \times \Delta T)} \quad (A.4)$$

$$C_{HE} (\$) = 474,668A^{0,65}(2,29 + F_{CHE}) \left(\frac{M\&S}{280} \right) \quad (A.5)$$

onde A é a área (m^2), Q é a carga térmica (kW), U é o coeficiente global de transferência de calor ($kW K^{-1} m^{-2}$), ΔT é a diferença de temperatura (K) e $F_{CHE} = 5,0625$ para as condições especificadas.

Utilidades nos trocadores de calor

$$C_{utilidade} (\$) = Q \times C_i \times t \quad (A.6)$$

O índice i corresponde a utilidade utilizada, nesse caso pode ser água de resfriamento (CW) ou vapor de baixa pressão (LPS) e t é o tempo em horas assumido para um ano. $C_{CW} = 4,43 \$/GJ$; $C_{LPS} = 13,28 \$/GJ$.

Catalisador

$$C_{catalisador} (\$/kg) = 25,2$$

A vida útil do catalisador Amberlyst-15 é de 4000 horas, segundo mostra Shu *et al.* (2023).
